

明細書

排気ガス浄化用触媒

技術分野

本発明は、自動車等の内燃機関からの排気ガスを浄化するための排気ガス浄化用触媒に関する。

背景技術

一般に、自動車用エンジン等の内燃機関から排出される排気ガス中には、炭化水素系化合物（以下「HC」という。）、一酸化炭素（CO）、窒素酸化物（NO_x）等の物質（エミッション）が含まれている。これらの物質の排出量を減らすために、エンジンの空燃比等の、燃焼条件の最適化の他、排ガス中に含まれる物質を排ガス浄化触媒によって除去する方法が一般的に用いられている。

この排ガス浄化触媒としては、アルミナ等の多孔質金属酸化物担体に、白金（Pt）、ロジウム（Rh）、パラジウム（Pd）等の貴金属を担持した、いわゆる三元触媒が一般的である。この三元触媒は、CO及びHCを酸化するとともに、NO_xをN₂に還元する能力を有することが知られている。

一方、近年、地球環境保護の観点から、自動車用エンジン等の内燃機関から排出される二酸化炭素（CO₂）の発生量を抑えることが問題となっており、その対応策として、酸素過剰（リーン）雰囲気において希薄燃焼させる、いわゆるリーンバーンエンジンが開発されている。このリーンバーンエンジンにおいては、燃料の使用量が低減され、その結果、燃焼排気ガスであるCO₂の発生を抑制することができる。

これに対し、従来の三元触媒は、空燃比が理論空燃比（トイキ）において排気ガス中のHC、CO、NO_xを同時に酸化・還元するものであり、上記のようなリーンバーン時の排気ガスの酸素過剰霧囲気においては、HC及びCOの酸化除去は可能であるが、NO_xの還元除去に対しては十分な浄化性能を示さない。

そこで、リーンバーンにおいて、常時は酸素過剰のリーン条件で燃焼させ、一時的にトイキ～リッチ条件とすることにより排気ガスを還元霧囲気としてNO_xを還元浄化するシステムが開発された。そしてこのシステムに最適な、リーン霧囲気でNO_xを吸蔵し、トイキ～リッチ霧囲気で吸蔵されたNO_xを放出するNO_x吸蔵材を用いたNO_x吸蔵還元型の排気ガス浄化用触媒が開発された。

このNO_x吸蔵還元型の排気ガス浄化用触媒は、アルミナ等の多孔質金属酸化物の担体上にアルカリ金属、アルカリ土類金属もしくは希土類元素からなるNO_x吸蔵材の層を形成し、さらに白金等の貴金属触媒を担体表面上に担持して構成されている。この触媒では、排気ガスの空燃比がリーンのときには排気ガス中に含まれるNO_xは貴金属触媒により酸化されて硝酸塩の形でNO_x吸蔵材に吸蔵される。次いで、排気ガスの空燃比が短時間リッチにされると、この間にNO_x吸蔵材に吸蔵されていたNO_xが放出されると共にHCやCOの還元性成分と反応して浄化され、次いで再び排気ガスの空燃比がリーンに戻されるとNO_x吸蔵材へのNO_xの吸蔵が開始され、リーンバーンエンジンからの排気ガスであってもNO_xを効率よく浄化することができる。

ところが、このNO_x吸蔵還元型の排気ガス浄化用触媒は、排気ガス温度が特に500°C以上の高温ではNO_x浄化能がかなり低下するという問題がある。そこで、高温域においても高いNO_x浄化能を有する、ペロブスカイト型複合酸化物からなる排気ガス浄化用触媒

が提案されている（例えば、特開2002-143684号公報参照）。

この排気ガス浄化用触媒では、ペロブスカイト型複合酸化物の促進されたNO_x直接分解作用を有するため、従来よりも広い温度範囲にわたって高いNO_x浄化性能を有するとされているが、およそ700°CにおいてNO_x吸収が頭打ちとなり、それ以上の高温ではNO_xを保持することができなかつた。また、実用的条件においては十分なNO_x浄化率が達成されなかつた。

従つて本発明は、触媒担体として、特定の元素を結晶構造内に有するジルコニウム複合酸化物を用いることにより、1000°Cの高温までNO_x浄化を達成することができる排気ガス浄化用触媒を提供することを目的とする。

発明の開示

上記問題点を解決するために本発明の第1の態様によれば、結晶性のジルコニウム複合酸化物にアルカリ金属と貴金属を担持させた排気ガス浄化用触媒において、前記ジルコニウム複合酸化物が、アルカリ土類金属、希土類金属、及びIIIB族元素からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素によってジルコニウムの一部が置換されており、この元素置換による結晶格子の伸びが略理論値となつてゐる。

第2の態様によれば、第1の態様において、前記アルカリ土類金属、希土類金属、及びIIIB族元素からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素が、ジルコニウム複合酸化物中の全金属元素の全モル数を基準として5～50モル%存在する。

第3の態様によれば、第1の態様において、ジルコニウムの一部がランタンにより置換されている。

第4の態様によれば、第1の態様において、ジルコニウム複合酸化物に担持される前記アルカリ金属がセシウムである。

第5の態様によれば、第1の態様において、ジルコニウム複合酸化物に担持される前記貴金属が白金である。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の触媒における超強塩基性点の発現の様子を説明するための図であり、図1(A)は酸化ジルコニウムの結晶構造を示し、図1(B)は酸化ジルコニウムのジルコニウムの一部をランタンで置換した結晶構造を示し、図1(C)は本発明のジルコニウム複合酸化物の結晶構造を示している。

図2は、本発明の触媒の製造工程を説明するための図である。

図3は、火花点火式内燃機関の全体図である。

図4は、一酸化窒素の吸着および解離の様子を説明するための図であり、図4(A)及び図4(B)は超強塩基性点を有する担体に対し一酸化窒素が吸着した状態を示し、図4(C)は窒素が解離した状態を示し、図4(D)は酸素が脱離した状態を示す。

図5は、付与すべきエネルギーの量と排気ガス浄化用触媒の温度との関係を示す図である。

図6は、排気ガス中の一酸化窒素量のマップを示す図である。

図7は、付与されるエネルギー量を示す図である。

図8は、エネルギーの付与を制御するためのフローチャートである。

。

図9は、空燃比のリッチ制御を示す図である。

図10は、酸素濃度およびNO_x濃度の変化を示すタイムチャートである。

図11は、供給すべき還元剤量と排気ガス浄化用触媒の温度との

関係を示す図である。

図 1 2 は、空燃比のリッチ制御を示す図である。

図 1 3 は、還元剤の供給を制御するためのフローチャートである

。

図 1 4 は、硝酸イオンおよび一酸化窒素の還元処理を行うためのフローチャートである。

図 1 5 は、経過時間を示す図である。

図 1 6 は、還元剤の供給を制御するためのフローチャートである

。

図 1 7 は、火花点火式内燃機関の別の実施例を示す全体図である

。

図 1 8 は、還元剤の供給を制御するためのフローチャートである

。

図 1 9 は、火花点火式内燃機関の更に別の実施例を示す全体図である。

図 2 0 は、火花点火式内燃機関の更に別の実施例を示す全体図である。

図 2 1 は、圧縮着火式内燃機関を示す全体図である。

図 2 2 は、パティキュレートフィルタを示す図であり、図 2 2 (A) は正面図であり、図 2 2 (B) は側断面図である。

図 2 3 は、スモークの発生量を示す図である。

図 2 4 (A) は、燃焼室内の平均ガス温とクランク角の関係を示すグラフであり、図 2 4 (B) は燃料及びその周囲のガス温とクランク角の関係を示すグラフである。

図 2 5 は、運転領域 I , II を示す図である。

図 2 6 は、空燃比 A / F を示す図である。

図 2 7 は、スロットル弁開度等の変化を示す図である。

図28は、ランタンジルコニアの格子間隔を示すグラフである。

図29は、触媒の高温NO_x吸収性能を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

本発明の排気ガス浄化用触媒は、結晶性のジルコニウム複合酸化物の担体にアルカリ金属と貴金属を担持させたものである。このアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、フランシウムを用いることができ、貴金属としては、白金、パラジウム、ロジウム等を用いることができる。アルカリ金属の担持量は0.05～0.3モル/Lとすることが好ましく、貴金属の担持量は1～5g/Lとすることが好ましい。

本発明の排気ガス浄化用触媒における担体は、図1(A)に示すように、基本的には酸化ジルコニウムの結晶構造を有しており、この結晶構造中のジルコニウムの一部がアルカリ土類金属、希土類金属、及びIIIB族元素からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素によって置換されているジルコニウム複合酸化物である。ここで、アルカリ土類金属としては、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムを用いることができる。希土類金属としては、スカンジウム、イットリウム、ランタン、ネオジム、プロメチウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウムを用いることができる。IIIB族元素としては、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウムを用いることができる。このアルカリ土類金属、希土類金属、及びIIIB族元素からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素の含有量は、ジルコニウム複合酸化物中の全金属元素の全モル数を基準として5～50モル%である。

結晶性酸化ジルコニウムを構成するジルコニウムは4価であるため、これを2価のアルカリ土類金属、3価の希土類金属もしくはIIIB族元素、例えばランタンによって置換すると、図1（B）に示すように結晶格子内に酸素の存在しない酸素欠陥が形成される。

さらにこの複合酸化物には上記のように、アルカリ金属、たとえばセシウムが担持されており、このセシウムによって図1（C）に示すように、酸素欠陥に電子 e^- が供与される。この電子が供与された酸素欠陥はきわめて強い塩基性を示し、従って電子の供与された酸素欠陥を以下、超強塩基点と称する。

本発明の排気ガス浄化用触媒においては、担体であるジルコニウム複合酸化物がその全体にわたって図1（C）に示すような結晶構造を有しており、さらにその全体にわたって無数の超強塩基点が一様に分布している。ところで、酸化ジルコニウム中のジルコニウムの一部をランタン等によって置換した担体を用いる従来の触媒は、共沈法あるいはアルコキシド法のような従来の複合酸化物の製造方法によって製造しており、十分にランタンをジルコニウムと置換させることができず、超強塩基点の量が十分ではなく、さらにこの超強塩基点を一様に分布させることができなかった。これに対し、本発明の触媒における担体では、所定の方法を用いることにより、十分な量のランタン等をジルコニウムと置換させることができ、十分な量の超強塩基点を一様に分布させることができる。この十分な量のランタン等が置換していることは、元素置換によるジルコニウム酸化物の結晶格子の伸びが略理論値であることにより反映される。

このように、アルカリ土類金属、希土類金属、及びIIIB族元素からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素によってジルコニウムの一部が置換されており、この元素置換による結晶格子の伸びが略理論値となっているジルコニウム複合酸化物は、以下の方法によつ

て製造することができる。

すなわち、加水分解してジルコニウムの水酸化物を生成する有機化合物を溶解した有機相と、アルカリ土類金属、希土類金属、及びIIIB族元素からなる群より選ばれる第2の元素をイオンとして含む水相とを接触させることにより、それらの界面におけるジルコニウム有機化合物の加水分解反応によりジルコニウムの水酸化物を生成させる過程でこの生成物中に第2の元素を取り込み、得られる複合水酸化物（前駆体）を焼成してジルコニウム及び第2の元素の複合酸化物を得る。

ここで加水分解してジルコニウムの水酸化物を生成する有機化合物は知られており、本発明ではそのいずれであっても使用することができます。例えば、ジルコニウムアルコキシド、アセチルアセトンジルコニウム錯体を挙げることができる。

ジルコニウム $Zr(O\text{R})_4$ の加水分解反応も知られており、形 式的には、 $Zr(O\text{R})_4 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow Zr(\text{OH})_4 + 4\text{ROH}$ 、 次いで、 $Zr(\text{OH})_4 \rightarrow Zr\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ で表される。

アセチルアセトン錯体 $(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3)_4Zr$ の加水分解反応も知られており、 $(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3)_4Zr + 4\text{ROH} \rightarrow 4\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3 + Zr(\text{OH})_4$ 、次いで、 $Zr(\text{OH})_4 \rightarrow Zr\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ で表される。

ジルコニウムアルコキシドやアセチルアセトンジルコニウム錯体などの有機金属化合物は、極性有機溶媒、無極性有機溶媒などの中から適当な溶媒を選択すれば比較的容易に溶解できる。有機溶媒の例としては、シクロヘキサン、ベンゼンなどの炭化水素、ヘキサンノールなどの直鎖アルコール、アセトンなどのケトン類がある。有機溶媒の選択基準としては、界面活性剤の溶解度の他マイクロエマルションを形成する領域の広さ（水／界面活性剤のモル比が大きい）

等がある。

このように加水分解して水酸化物を生成する有機金属化合物を溶解した有機相中に水を添加すると、有機金属化合物の加水分解反応が開始、進行することが知られている。一般的には、有機金属化合物を溶解した有機相に水を添加し、攪拌して金属水酸化物を得ることができる。

また、有機相（油相）中に水相を界面活性剤で微細に分散させた油中水型エマルション、マイクロエマルションを形成しておいて、その有機相（油相）中に有機金属化合物（有機金属化合物を有機溶剤に溶解した溶液）を添加し、攪拌することで、微細な金属水酸化物又は酸化物が生成することも知られている。限定するものではないが、界面活性剤で取り囲まれた水相からなる多数のミセル表面が、反応核となること、あるいは界面活性剤が生成した水酸化物の微粒子を安定化させることで、微細な生成物の粒子が得られると考えられている。

上記のような、加水分解反応において、複数の加水分解性有機金属化合物を有機相中に溶解しておくことで、水と接触させたとき、その複数の有機金属化合物が加水分解して、複数の金属の水酸化物が同時に生成することも知られている。

本発明では、この加水分解性有機金属化合物のうちの 1 種類（ジルコニウムを含む化合物）を有機相に存在させ、その有機相と水相との接触の際に、アルカリ土類金属、希土類金属、及びIIIB族元素からなる群より選ばれる第 2 の金属元素、さらには第 3 以降の金属元素を、従来のように有機相中ではなく、水相中にイオンとして存在させておくことを特徴とする。

水相中にイオンとして存在させることは、水溶性金属塩、特に、硝酸塩、塩化物などの無機酸塩、さらに酢酸塩、乳酸塩、シュウ酸

塩などの有機酸塩を用いることができる。水相中に存在する第2の元素のイオンは金属の単体イオンのほか、第2の元素を含む錯イオンでもよい。第3以降の元素のイオンも同様である。

有機相と水相を接触させると、有機相中の有機ジルコニウム化合物が水と接触することで加水分解反応を起こしてジルコニウムの水酸化物又は酸化物を生成するが、このとき、本発明によれば、水相中に存在する金属のイオンが加水分解生成物であるジルコニウムの水酸化物（又は酸化物）中に取り込まれることが見出された。この現象は従来知られていない。水相中のイオンが特別の沈降操作を行わなくとも水酸化物中に取り込まれる理由は十分には理解されないが、有機ジルコニウム化合物がアルコキシドの場合を例として説明すると、アルコキシドが加水分解されるときに水相中の第2の金属イオンがアルコキシドを誘起して加水分解が進行する、あるいはアルコキシドの加水分解した微小な水酸化物が水相中所定量の金属イオンを捕らえて凝集していくものと考えられる。

本発明によれば、特に、この新規な製法において、有機相中のジルコニウムの有機ジルコニウム化合物が加水分解して得られる水酸化物中に、水相中に存在する第2の金属元素のイオンが取り込まれるが、得られる水酸化物中のジルコニウムと第2の金属元素が非常に均一に分散した水酸化物を得ることができ、その均一さは従来のアルコキシド法、即ち、有機相中に複数の金属アルコキシドを存在させた場合と比べて顕著に優れ得ることが見出された。比較的低い焼成温度でも焼成後の複合酸化物のジルコニウムと第2の金属元素が原子レベルで理想的に混合された複合酸化物（固溶体）も得られた。このようなことは従来の金属アルコキシド法では達成されていなかった。従来の金属アルコキシド法では金属アルコキシドの種類によって安定性が異なるので第1の金属元素と第2の金属元素の間

で不均一な生成物しか得られない。

本発明において用いる複合酸化物におけるジルコニウム及び第2の金属元素の相対比は、有機相中のジルコニウムの量と水相中の第2の金属元素の量の比により調整することができる。

本発明では、反応系が油中水型のエマルション系又はマイクロエマルション系であることが好ましい。この場合、第一にマイクロエマルション径が数nm～十数nmと極めて小さく、油相－水相界面が極めて広い（径が10nmの場合で8000m²/リッター程度）ことによる加水分解速度の高速化、第二に水相が分散化され、一個当たりでは極く少量の金属イオン（おおよそ100個程度）しか含まないことによる均質化の効果によると考えられる。

この意味でマイクロエマルションの水相の径は2～40nm、好ましくは2～15nm、より好ましくは2～10nmであることが好ましい。

油中水型のエマルション系又はマイクロエマルション系を形成する方法は知られている。有機相媒体としては、シクロヘキサン、ベンゼンなどの炭化水素、ヘキサノールなどの直鎖アルコール、アセトンなどのケトン類など上記の有機溶媒と同様のものが使用できる。本考案で用いることができる界面活性剤は、非イオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤など多種に渡り、用途に合わせて有機相（油相）成分との組合せで使用することができる。

非イオン系の界面活性剤としては、ポリオキシエチレン（n=5）ノニルフェニルエーテルに代表されるポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル系、ポリオキシエチレン（n=10）オクチルフェニルエーテルに代表されるポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル系、ポリオキシエチレン（n=7）セチルエーテルなどに

代表されるポリオキシエチレンアルキルエーテル系界面活性剤、ポリオキシエチレンソルビタントリオレートに代表されるポリオキシエチレンソルビタン系界面活性剤などを用いることができる。

アニオン系界面活性剤としては、ジー2-エチレンヘキシルスルフォ琥珀酸ナトリウムなどが用いることができ、カチオン系界面活性剤としては、セチルトリメチルアンモニウムクロライドやセチルトリメチルアンモニウムプロマイドなどを用いることができる。

油中水型のエマルジョン系又はマイクロエマルジョン系が好ましいが、水中油型エマルジョン系でも行うことが可能である。

本発明では、3以上の元素の複合酸化物を製造する場合には、第3以降の元素は水相中に存在させる。有機相中に複数の加水分解性有機金属化合物を存在させると、有機相中では加水分解性有機金属化合物間で安定性に差があるため不均一な生成物になるからである。もっとも、ジルコニウムと第2の金属元素の間では均一である必要があるが、ジルコニウムと第3の金属元素の間では均一性が重要でなければ、第3の元素の有機金属化合物を有機相中に存在させてもよい。

上記のように、有機相と水相を接触させて加水分解反応を行うと、一般的に水酸化物（前駆体）が生成する。本発明によれば、いずれにしても、生成物を乾燥後、焼成して複合酸化物を製造する。生成物の分離、乾燥方法は従来どおりでよい。

焼成条件も従来と同様でよく、焼成の温度、焼成雰囲気などは、特定の複合酸化物の種類に応じて選択すればよい。しかし、一般的にいって、従来と比べてより低温で焼成できる。予め金属元素が均一に分散しているため金属元素を固体中で拡散させるエネルギーが少なくてよいためと考えられる。

図2に、上記のジルコニウム複合酸化物の製造方法をランタンジ

ルコニアのマイクロマイクロエマルジョンを利用した合成を例にして模式的に示す。図2を参照すると、マイクロマイクロエマルジョンMEの水相中に硝酸ランタンなどを溶解しておき、それにジルコニウムアルコキシドを添加混合することで、ランタンジルコニアを合成する。即ち、マイクロマイクロエマルジョンの有機相中には1種類だけの金属アルコキシド、すなわちジルコニウムアルコキシドを添加しておく。有機相中に複数の金属アルコキシドを存在させるとその安定性に差があるので、有機相が水と接触したときに均一な加水分解生成物が得られないのに対して、この方法によればその不都合が解決されるものである。従って、3種類以上の金属元素の複合酸化物を合成する場合には、第3の元素以降は水相中に添加する。

加水分解性有機金属化合物の加水分解反応は知られている。本発明によれば、有機相中の加水分解性有機ジルコニウム化合物を水相とを接触させて加水分解反応を行うときに、水相中に第2の元素がイオンとして存在すると、加水分解反応生成物である水酸化物中に第2の元素が取り込まれることが見出された。この反応は水相中の第2の元素イオンが界面活性剤の親水基に電気的に吸寄せられ、有機ジルコニウム、化合物が加水分解されるときに同時に取り込まれることにより第2元素を含んだ複合酸化物となるものである。さらに、この反応のために、有機ジルコニウム化合物に含まれるジルコニウムと水相中の第2元素とが加水分解反応生成物、更に複合酸化物中に均一に分散、混合されることが可能になることも見出された。

こうして得られたジルコニウム複合酸化物を担体として用い、この担体に、従来の方法と同様にしてアルカリ金属及び貴金属を担持させることにより、本発明の排気ガス浄化用触媒が得られる。

こうして得られる本発明の排気ガス浄化用触媒による、リーン空燃比のもとで燃焼が行われているときのNO_xの浄化作用について説明する。図3は本発明の排気ガス浄化用触媒を火花点火式内燃機関に適用した場合を示している。なお、本発明は圧縮着火式内燃機関にも適用することもできる。

図3を参照すると、1は機関本体、2はシリンダブロック、3はシリンダヘッド、4はピストン、5は燃焼室、6は電気制御式燃料噴射弁、7は点火栓、8は吸気弁、9は吸気ポート、10は排気弁、11は排気ポートを夫々示す。吸気ポート9は対応する吸気枝管12を通してサージタンク13に連結され、サージタンク13は吸気ダクト14を通してエアクリーナ15に連結される。吸気ダクト14内にはステップモータ16により駆動されるスロットル弁17が配置され、更に吸気ダクト14内には吸入空気の質量流量を検出するための吸入空気量センサ18が配置される。一方、排気ポート11は排気マニホールド19を通して本発明の排気ガス浄化用触媒20を内蔵した触媒コンバータ21に連結される。

排気マニホールド19とサージタンク13とは排気ガス再循環（以下、EGRと称す）通路22を通して互いに連結され、EGR通路22内には電気制御式EGR制御弁23が配置される。また、EGR通路22周りにはEGR通路22内を流れるEGRガスを冷却するための冷却装置24が配置される。図1に示される実施例では機関冷却水が冷却装置24内に導びかれ、機関冷却水によってEGRガスが冷却される。一方、各燃料噴射弁6は燃料供給管25を通して燃料リザーバ、いわゆるコモンレール26に連結される。このコモンレール26内へは電気制御式の吐出量可変な燃料ポンプ27から燃料が供給され、コモンレール26内に供給された燃料は各燃料供給管25を通して燃料噴射弁6に供給される。コモンレール26

にはコモンレール 26 内の燃料圧を検出するための燃料圧センサ 28 が取付けられ、燃料圧センサ 28 の出力信号に基づいてコモンレール 26 内の燃料圧が目標燃料圧となるように燃料ポンプ 27 の吐出量が制御される。

電子制御ユニット 30 はデジタルコンピュータからなり、双方向性バス 31 によって互いに接続された ROM (リードオンリーメモリ) 32、RAM (ランダムアクセスメモリ) 33、CPU (マイクロプロセッサ) 34、入力ポート 35 および出力ポート 36 を具備する。吸入空気量センサ 18 および燃料圧センサ 28 の出力信号は対応する AD 変換器 37 を介して入力ポート 35 に入力される。また、アクセルペダル 40 にはアクセルペダル 40 の踏込み量 L に比例した出力電圧を発生する負荷センサ 41 が接続され、負荷センサ 41 の出力電圧は対応する AD 変換器 37 を介して入力ポート 35 に入力される。更に入力ポート 35 にはクランクシャフトが例えば 30° 回転する毎に出力パルスを発生するクランク角センサ 42 が接続される。一方、出力ポート 36 は対応する駆動回路 38 を介して燃料噴射弁 6、点火栓 7、スロットル弁駆動用ステップモータ 16、EGR 制御弁 23、および燃料ポンプ 27 に接続される。

ピストン 4 の頂面にはキャビティ 43 が形成されており、機関低負荷運転時にはキャビティ 43 内に向けて燃料 F が燃料噴射弁 6 から噴射される。この燃料 F はキャビティ 43 の底壁面により案内されて点火栓 7 に向かい、それによって点火栓 7 の周りに混合気が形成される。次いでこの混合気が点火栓 7 により着火され、成層燃焼が行われる。このときの燃焼室 5 内の平均空燃比はリーンとなっており、従って排気ガスの空燃比もリーンとなっている。

機関中負荷運転時には吸気行程初期と圧縮行程末期の 2 回に分けて燃料が噴射される。吸気行程初期の燃料噴射によって燃焼室 5 内

には燃焼室5内全体に広がる希薄混合気が形成され、圧縮行程末期の燃料噴射によって点火栓7の周りに火種となる混合気が形成される。このときも燃焼室5内の平均空燃比はリーンとなっており、従って排気ガスの空燃比もリーンとなっている。

一方、機関高負荷運転時には吸気行程初期に燃料が噴射され、それによって燃焼室5内には均一混合気が形成される。このときには燃焼室5内の空燃比はリーンか、理論空燃比か、リッチのいずれかにされる。通常、機関は低負荷或いは中負荷のもとで運転され、従って通常はリーン空燃比のもとで継続的に燃焼が行われる。

リーン空燃比のもとで燃焼が行われているときに燃焼室5から排出されたNO_xは排気ガス浄化用触媒20により浄化されるが、この排気ガス浄化用触媒20によるNO_xの浄化作用のメカニズムについては必ずしも明らかではないが、これまでの解析の結果、おそらく以下に説明するメカニズムによってNO_xの浄化作用が行われているものと考えられる。

即ち、リーン空燃比のもとで燃焼が行われているときには排気ガス中に一酸化窒素NOおよび二酸化窒素NO₂等の窒素酸化物NO_xと、過剰酸素O₂とが含まれている。この場合、排気ガス中に含まれる窒素酸化物NO_xの大部分は一酸化窒素NOであり、従って以下代表例としてこの一酸化窒素NOの浄化メカニズムについて説明する。

さて、上述したように本発明の排気ガス浄化用触媒20は超強塩基性点を有する。このような超強塩基性点が存在すると酸性である一酸化窒素NOは排気ガス浄化用触媒20の温度が低からうと高からうと超強塩基性点に引き寄せられ、その結果一酸化窒素NOは図4(A)又は(B)のいずれかに示す形態で排気ガス浄化用触媒20の超強塩基性点に捕獲される。この場合、前述したように排気ガ

ス浄化用触媒 20 の担体はその全体に亘って一様に分布した無数の超強塩基性点を有するので排気ガス浄化用触媒 20 には極めて多量の一酸化窒素 NO が吸着されることになる。

一酸化窒素 NO が超強塩基性点に吸着すると一酸化窒素 NO の解離作用と一酸化窒素 NO の酸化反応とが生ずる。そこでまず初めに一酸化窒素 NO の解離作用について説明する。

上述したように排気ガス中の一酸化窒素 NO は排気ガス浄化用触媒 20 上の超強塩基性点に引き寄せられて超強塩基性点に吸着され、捕獲される。このとき一酸化窒素 NO に電子 e⁻ が供与される。

一酸化窒素 NO に電子 e⁻ が供与されると一酸化窒素 NO の N—O 結合の解離が起こり、この場合排気ガス浄化用触媒 20 の温度が高くなればなるほどこの N—O 結合が解離し易くなる。事実、一酸化窒素 NO が超強塩基性点に吸着するとその後暫らくして N—O 結合が解離して窒素 N と酸素 O とに解離し、このとき酸素が図 4 (C) に示されるように酸素イオン O⁻ の形で超強塩基性点に残留保持され、窒素 N が超強塩基性点から離れて排気ガス浄化用触媒 20 上を移動する。

排気ガス浄化用触媒 20 上を移動する窒素 N は排気ガス浄化用触媒 20 の他の超強塩基性点に吸着されている一酸化窒素 NO の窒素 N 或いは排気ガス浄化用触媒 20 上を移動する他の窒素 N と結合して窒素分子 N₂ となり、排気ガス浄化用触媒 20 から脱離する。このようにして NO_x が浄化される。

ところで一酸化窒素 NO が超強塩基性点に吸着するとその後暫らくして一酸化窒素 NO が解離し、酸素 O が酸素イオン O⁻ の形で超強塩基性点上に捕獲されるので排気ガス浄化用触媒 20 に存在する超強塩基性点は次第に酸素イオン O⁻ で埋まることになる。このようすに超強塩基性点が酸素イオン O⁻ で埋まってくると排気ガス中の

一酸化窒素NOは超強塩基性点に吸着している一酸化窒素NOの窒素Nと結合し、その結果N₂Oが生成される。

次に排気ガス浄化用触媒20上における一酸化窒素NOの酸化反応について説明する。

リーン空燃比のもとで燃焼が行われているときには排気ガス中に過剰酸素O₂が含まれている。従って超強塩基性点に吸着された一酸化窒素N-O⁻この過剰酸素O₂によって酸化され、それによつて硝酸イオンNO₃⁻となる。即ち、排気ガス中の酸素濃度が高いときには反応が硝酸イオンNO₃⁻を生成する方向に進み、斯くしてリーン空燃比のもとで燃焼が行われているときには一部の超強塩基性点に硝酸イオンNO₃⁻が生成、保持される。なお、硝酸イオンNO₃⁻は一酸化窒素NOが結晶を構成している酸素イオンO²⁻と結合することによっても生成され、また生成された硝酸イオンNO₃⁻が結晶を構成しているジルコニウムZr⁴⁺に吸着された状態で排気ガス浄化用触媒20上に保持される場合もある。

ところがこの硝酸イオンNO₃⁻は温度が高くなると分解し、一酸化窒素NOとなって放出される。従って排気ガス浄化用触媒20の温度が高くなると排気ガス浄化用触媒20上には硝酸イオンNO₃⁻がほとんど存在しなくなる。このように排気ガス浄化用触媒20上にほとんど硝酸イオンNO₃⁻が存在しなくなるときの排気ガス浄化用触媒20の下限温度を基準温度と称すると、この基準温度は排気ガス浄化用触媒20により定まり、本発明の排気ガス浄化用触媒20ではこの基準温度はほぼ600°Cである。即ち、排気ガス浄化用触媒20の温度がこの基準温度よりも低いときには排気ガス浄化用触媒20上に硝酸イオンNO₃⁻が生成され、排気ガス浄化用触媒20の温度がこの基準温度よりも高いときには排気ガス浄化用触媒20上にはほとんど硝酸イオンNO₃⁻が存在しないことになる。

一方、リーン空燃比のもとで燃焼が行われているときには排気ガス中に含まれる過剰酸素O₂によって排気ガス浄化用触媒20上に担持されている金属、例えばセリウムCeが酸化され(Ce₂O₃+1/2O₂→2CeO₂)、それによって排気ガス浄化用触媒20上に酸素が貯蔵される。この貯蔵された酸素は結晶構造内に安定してはいり込んでおり、従ってこの貯蔵された酸素は排気ガス浄化用触媒20の温度が上昇しても排気ガス浄化用触媒20から脱離しない。

さてこれまでの説明をまとめると、リーン空燃比のもとで燃焼が行われていて排気ガス浄化用触媒20の温度が基準温度よりも高いときには排気ガス浄化用触媒20上には超強塩基性点に酸素イオンO⁻か或いはまだ解離していない一酸化窒素NOが保持されており、更に排気ガス浄化用触媒20上には貯蔵された酸素が保持されている。ただし、このとき排気ガス浄化用触媒20上には硝酸イオンNO₃⁻はほとんど存在しない。

これに対し、リーン空燃比のもとで燃焼が行われていて排気ガス浄化用触媒20の温度が基準温度よりも低いときにも排気ガス浄化用触媒20上には超強塩基性点に酸素イオンO⁻か或いはまだ解離していない一酸化窒素NOが保持されており、更に排気ガス浄化用触媒20上には貯蔵された酸素が保持されている。ただし、このときには排気ガス浄化用触媒20上には多量の硝酸イオンNO₃⁻が生成されている。

即ち、別の言い方をすると排気ガス浄化用触媒20の温度が基準温度よりも低いときには排気ガス中の一酸化窒素NOは排気ガス浄化用触媒20上において硝酸イオンNO₃⁻に変化し、従ってこのときには排気ガス浄化用触媒20上には多量の硝酸イオンNO₃⁻が存在するが排気ガス浄化用触媒20上に保持されている酸素イオン

O^- は比較的少ない。

これに対し、排気ガス浄化用触媒 20 の温度が基準温度よりも高いときには硝酸イオン NO_3^- はたとえ生成されたとしてもただちに分解してしまい、斯くして排気ガス浄化用触媒 20 上には硝酸イオン NO_3^- がほとんど存在しない。一方、このとき排気ガス浄化用触媒 20 上の超強塩基性点に吸着している一酸化窒素 NO の解離作用は活発に行われ、従って超強塩基性点に捕獲されている酸素イオン O^- の量が次第に増大していく。

次に排気ガス浄化用触媒 20 の NO_x 浄化性能の回復処理について説明する。この回復処理は排気ガス浄化用触媒 20 の温度に応じて変化し、従って初めに排気ガス浄化用触媒 20 の温度が基準温度よりも高い場合について説明する。

リーン空燃比のもとで燃焼が行われていて排気ガス浄化用触媒 20 の温度が基準温度よりも高いときには前述したように排気ガス浄化用触媒 20 の超強塩基性点には解離された酸素イオン O^- が保持される。従ってリーン空燃比のもとでの燃焼が続行すると排気ガス浄化用触媒 20 の超強塩基性点は次第に酸素イオン O^- で埋まり、斯くして一酸化窒素 NO が吸着しうる超強塩基性点の個数が次第に減少してくる。その結果、 NO_x の浄化率が次第に低下してくる。

この場合、超強塩基性点に保持されている酸素イオン O^- を脱離、即ちページさせれば排気ガス浄化用触媒 20 は図 4 (D) に示されるように酸素欠陥に電子 e^- が供与されている元の形態となり、斯くして高い NO_x 浄化率を得られることになる。

ところで図 4 (C) からわかるように超強塩基性点は電気的にプラスである金属イオンの間に位置しており、従って電気的にマイナスである酸素イオン O^- はこれら金属イオン間に容易に保持される。しかしながらこの酸素イオン O^- と金属イオン間の結合力は弱く

、従って酸素イオン O^- は極めて不安定な状態にある。従って超強塩基性点に保持されている酸素イオンのうちの一部の酸素イオン O^- が超強塩基性点からパージされるとこのパージ作用に誘発されて超強塩基性点に保持されている残りの酸素イオン O^- が一気にパージせしめられる。ただし、このとき排気ガス浄化用触媒20上に貯蔵されている酸素はパージされない。

このように一部の酸素イオンのパージ作用に誘発されて残りの酸素イオン O^- が一気にパージせしめられるメカニズムについては明確にわかっていないが、おそらくパージされた一部の酸素イオンが安定した酸素分子となるときに放出されるエネルギーによって残りの酸素イオン O^- が一気にパージせしめられるものと考えられる。事実、排気ガス浄化用触媒20上に保持されている酸素イオン O^- の一部を排気ガス浄化用触媒20からパージさせるのに必要なエネルギーを排気ガス浄化用触媒20に付与することにより排気ガス浄化用触媒20上に保持されている酸素イオン O^- の一部を排気ガス浄化用触媒20からパージさせると、このパージ作用に誘発されて排気ガス浄化用触媒20上に保持されている残りの酸素イオン O^- が一気に排気ガス浄化用触媒20からパージされることが実験により確かめられている。なお、エネルギーが付与されると超強塩基性点における一酸化窒素NOの解離作用が促進され、従って吸着している一酸化窒素NOから解離した酸素イオン O^- もパージされる。

即ち、排気ガス浄化用触媒20上に保持されている全ての酸素イオン O^- をパージさせるためにはこれら全ての酸素イオン O^- をパージさせるのに必要なエネルギーを付与する必要はなく、これら酸素イオン O^- のうちの一部の酸素イオン O^- をパージさせるのに必要なエネルギーを付与すればよいので酸素イオン O^- をパージさせるためのエネルギーが少なくて済むという大きな利点がある。

なお、付与すべきエネルギーとしては種々のエネルギーが考えられる。例えば排気ガス温或いは排気ガス浄化用触媒20の温度を高温にすると排気ガス浄化用触媒20上に保持されている酸素イオンO⁻がページされる。従って付与すべきエネルギーとして、熱エネルギーを用いることができる。

排気ガス浄化用触媒20に保持されている酸素イオンO⁻は排気ガス浄化用触媒20の温度が高くなるほど脱離しやすくなる。従つて図5に示されるように排気ガス浄化用触媒20上に保持されている酸素イオンO⁻の一部を排気ガス浄化用触媒20からページさせるのに必要なエネルギーの量Eは排気ガス浄化用触媒20の温度T Cが高くなるほど減少する。

前述したように吐きガス浄化用触媒20の温度が基準温度よりも高いときにはリーン空燃比のもとでの燃焼が続行すると排気ガス浄化用触媒20の超強塩基性点は次第に酸素イオンO⁻で埋まり、斯くして一酸化窒素NOが吸着しうる超強塩基性点の個数が次第に減少してくる。その結果、NO_xの浄化率が次第に低下してくる。そこで排気ガス浄化用触媒20が酸素イオンO⁻によって埋まる前に排気ガス浄化用触媒20上に保持されている酸素イオンO⁻を排気ガス浄化用触媒20からページさせるために、エネルギーを排気ガス浄化用触媒20に周期的に付与するようとする。

この場合、エネルギーを一定時間毎に、或いは機関の回転数の積算値が設定値を越える毎に、或いは車両の走行距離が一定距離を越える毎に付与することができる。更に、この場合排気ガス浄化用触媒20にエネルギーが付与されてから次にエネルギーが付与されるまでの時間間隔を、排気ガス浄化用触媒20の温度が高くなるほど増大せしめることもできる。

また、排気ガス浄化用20に保持されている酸素イオンO⁻と一

酸化窒素NOとの合計量を推定し、この推定合計量が設定量を越えたときにエネルギーを付与することもできる。即ち、排気ガス中に含まれる一酸化窒素NOはそのままの形で、或いは解離した後の酸素イオンO⁻の形で排気ガス浄化用触媒20上に保持される。従って排気ガス浄化用触媒20に保持されている酸素イオンO⁻と一酸化窒素NOとの合計量は排気ガス中に含まれる一酸化窒素NOの積算量となる。なお、排気ガス中に含まれる一酸化窒素NOの量は機関の運転状態に応じて定まり、図6には実験により求められた単位時間当たり機関から排出される一酸化窒素の量Q(NO)が機関負荷Lと機関回転数Nの関数としてマップの形で示されている。

このようなマップを用いた場合には排気ガス浄化用触媒20に保持されている酸素イオンO⁻と一酸化窒素NOとの合計量は図6に示される一酸化窒素の量Q(NO)の積算値から推定することができる。従って本発明では図6に示される一酸化窒素の量Q(NO)の積算値を、排気ガス浄化用触媒20に保持されている酸素イオンO⁻と一酸化窒素NOとの推定合計量として用いている。

図7は、排気ガス浄化用解触媒20の温度が基準温度よりも高いときにおける図6に示されるQ(NO)の積算値ΣQと、排気ガス浄化用触媒20の温度Tcと、付与されるエネルギーとの関係を示している。

図7から、排気ガス浄化用触媒20上に保持されている酸素イオンO⁻と一酸化窒素NOとの積算量ΣQが設定量QXを越えるとエネルギーが付与される。このとき排気ガス浄化用触媒20に保持されている酸素イオンO⁻がページされる。また、エネルギーが付与されると排気ガス浄化用触媒20に吸着されている一酸化窒素NOの解離作用が促進され、このとき解離された酸素イオンO⁻もページされる。また、前述したように排気ガス浄化用触媒20の温度が高い

ほどエネルギーを付与したときに酸素イオン O^- がページされやすく、従って排気ガス浄化用触媒20に保持されている酸素イオン O^- の量が同じである場合には排気ガス浄化用触媒20の温度が高くなるほど少ないエネルギーでもって全酸素イオン O^- をページすることができます。従って図7に示されるように排気ガス浄化用触媒20に付与されるエネルギーの量は、排気ガス浄化用触媒20の温度TCが高くなるほど減少せしめられる。

図8はエネルギーの付与制御ルーチンを示している。

図8を参照すると、まず初めにステップ100において図6に示すマップから一酸化窒素量Q(NO)が算出される。次いでステップ101では ΣQ にQ(NO)を加算することによって積算量 ΣQ が算出される。次いでステップ102では積算量 ΣQ が設定量QXを越えたか否かが判別され、 $\Sigma Q > QX$ になったときにはステップ103に進んで付与すべきエネルギー量が算出される。次いでステップ104ではエネルギーを付与する処理が行われ、次いでステップ105では ΣQ がクリアされる。

次に付与すべきエネルギーを燃焼室5内又は排気ガス中に供給される還元剤によって生成し、リーン空燃比のもとで燃焼が行われていて排気ガス浄化用触媒20の温度が排気ガス浄化用触媒20により定まる基準温度よりも高いときに、排気ガス浄化用触媒20上に保持されている酸素イオン O^- を排気ガス浄化用触媒20からページさせるときには燃焼室5内又は排気ガス中に還元剤を供給して燃焼室5内の空燃比又は排気ガスの空燃比をスパイク状にリッチにするようにした本発明の排気ガス浄化用触媒を用いた第2実施例について説明する。

この場合、還元剤を供給することによって燃焼室5内の空燃比又は排気ガスの空燃比を周期的に、例えば一定時間毎に、或いは機関

の回転数の積算値が設定値を越える毎に、或いは車両の走行距離が一定距離を越える毎にリッチにすることができる。

一方、この第2実施例においても、排気ガス浄化用触媒20上に保持されている酸素イオン O^- と一酸化窒素NOの合計積算量に基づいて空燃比のリッチ制御を行うことができる。

図9はこのようなリッチ制御を行った場合を示している。

即ち、図9に示されるように、排気ガス浄化用触媒20上に保持されている酸素イオン O^- と一酸化窒素NOの合計積算量 ΣQ が設定量 Q_X を越えると燃焼室5内又は排気ガス中に還元剤が供給されて燃焼室5内又は排気ガスの空燃比A/Fがスパイク状にリッチにされ、それによって排気ガス浄化用触媒20に保持されている酸素イオン O^- がページされる。

この実施例においては還元剤として炭化水素等を含む燃料が使用されており、この場合還元剤として作用する燃料は理論空燃比に対して過剰となっている燃料分である。即ち、図9で言うとハッティングで示される理論空燃比よりもリッチ側の部分が還元剤の量 Q_r を表わしている。この還元剤は燃料噴射弁6からの噴射量を増大させることによって燃焼室5内に供給することもできるし、燃焼室5から排出された排気ガス中に供給することもできる。

リーン空燃比のもとで燃焼が行われていて排気ガス浄化用触媒20の温度が排気ガス浄化用触媒20により定まる基準温度よりも高いときに、排気ガス浄化用触媒20上に保持されている酸素の一部を排気ガス浄化用触媒20から脱離させるのに必要な還元剤を排気ガス浄化用触媒20に供給すると、排気ガス浄化用触媒20上に保持されている残りの酸素が排気ガス浄化用触媒20からページされる。このときの現象について図10を参照しつつもう少し詳しく説明する。

図10には排気ガス浄化用触媒20に流入する排気ガスの空燃比A/Fがリーンに維持されているときとスペイク状にリッチにされたときにおける排気ガス浄化用触媒20から流出する排気ガス中の酸素濃度(%)の変化とNOx濃度(p.p.m.)の変化を示している。

前述したようにリーン空燃比のもとで燃焼が行われていて排気ガス浄化用触媒20の温度が基準温度よりも高いときには排気ガス浄化用触媒20上には酸素イオンO⁻と一酸化窒素NOが保持されており、更に排気ガス浄化用触媒20上には貯蔵された酸素が保持されている。ただし、排気ガス浄化用触媒20上には硝酸イオンNO₃⁻はほとんど存在しない。

このような状態で空燃比A/Fがリーンからリッチに切換えられると排気ガス浄化用触媒20に保持されている酸素イオンO⁻の一部が超強塩基性点から脱離せしめられ、これら酸素イオンO⁻の脱離作用に誘発されて残りの酸素イオンO⁻が一気に脱離せしめられる。空燃比A/Fがリッチになったときでも排気ガス中には通常未燃酸素が含まれているがこの未燃酸素を無視して考えると、空燃比A/Fがリーンからリッチに切換えられたときには通常の触媒であれば触媒から流出する排気ガス中の酸素濃度は零となる。

ところが本発明の排気ガス浄化用触媒20では空燃比A/Fがリーンからリッチに切換えられると排気ガス浄化用触媒20に保持されている酸素イオンO⁻が脱離するのでこのとき排気ガス浄化用触媒20から流出した排気ガス中の酸素濃度は図10に示されるよう脱離した酸素イオンO⁻の影響によって零にはならない。即ち、空燃比A/Fがリーンからリッチに切換えられると脱離した一部の酸素イオンO⁻は還元されるが脱離した大部分の酸素イオンO⁻は還元剤により還元されることなく酸素分子O₂の形で排気ガス浄化用

触媒 20 から排出され、従って図 10 に示されるように空燃比 A/F がリーンからリッチに切換えられたときには排気ガス浄化用触媒 20 から流出する排気ガス中の酸素濃度は或る量となる。次いで時間が経過するにつれて離脱する酸素イオン O⁻の量が少くなるために酸素濃度は図 10 に示されるように徐々に零まで減少し、一旦零まで減少するとその後空燃比 A/F がリッチにされている間、酸素濃度は零に維持される。

一方、空燃比 A/F がリーンからリッチに切換えられると排気ガス浄化用触媒 20 の超強塩基性点に保持されている一酸化窒素 NO の一部は解離せしめられ、解離した酸素イオン O⁻が脱離される。

また、このとき残りの一酸化窒素 NO は還元剤により還元されて窒素と二酸化炭素に分解され、更に排気ガス浄化用触媒 20 に貯蔵されている酸素 O²⁻は還元剤によって還元される。従って図 10 に示されるように空燃比 A/F がリッチとされている間、排気ガス浄化用触媒 20 から流出する排気ガス中の NO_x 濃度は零となる。

このように還元剤を供給すると排気ガス浄化用触媒 20 から一部の酸素イオン O⁻をバージすることができ、このバージ作用に誘発されて排気ガス浄化用触媒 20 上に保持されている残りの酸素イオン O⁻を排気ガス浄化用触媒 20 からバージすることができる。また、還元剤を供給すると排気ガス浄化用触媒 20 上に吸着している一酸化窒素 NO を還元することができる。従って付与すべきエネルギーを還元剤によって生成させることは極めて好ましいと言える。

図 11 は、排気ガス浄化用触媒 20 の浄化性能を回復するために空燃比をリッチにするときに必要とされる、当量比で表された還元剤量 Q_r と、排気ガス浄化用触媒 20 の温度 T C との関係を示している。なお、ここで一酸化窒素 NO を還元剤によって還元するようにした場合において燃焼室 5 内の空燃比又は排気ガスの空燃比が一

且リッチにされた後、再び燃焼室5内の空燃比又は排気ガスの空燃比がリッチにされるまでの間に生成された一酸化窒素NOを還元するのに必要な還元剤の量を、還元剤／NOの当量比が1の還元剤量Q_rと称している。云い換えると、排気ガス中の一酸化窒素NOが全て硝酸イオンNO₃⁻の形で排気ガス浄化用触媒20に吸蔵されたと仮定したときに、この吸蔵された硝酸イオンNO₃⁻を還元するのに理論上必要な還元剤の量Q_rを当量比=1の還元剤量と称している。

図11より、排気ガス浄化用触媒20の温度T_Cが基準温度T_sよりも高いときには還元剤量の当量比は1.0よりも小さくなることがわかる。言い換えると、排気ガス浄化用触媒20の温度T_Cが基準温度T_sよりも高いときには、排気ガス浄化用触媒20上に保持されている酸素イオンO⁻をページするために燃焼室5内の空燃比又は排気ガスの空燃比をリッチにするときの還元剤量Q_rは、前回燃焼室5内の空燃比又は排気ガスの空燃比がリッチにされたときから今回燃焼室5内の空燃比又は排気ガスの空燃比がリッチにされるまでの間に生成された一酸化窒素NOを還元するのに必要な還元剤の量、即ち当量比が1.0である還元剤の量よりも少ない。

本発明の排気ガス浄化用触媒を用いた実施例では排気ガス浄化用触媒20の温度T_Cが1000°C程度の高温までNO_xを浄化することができ、排気ガス浄化用触媒20の温度T_Cが1000°C程度の高温までは空燃比をリッチにするときに当量比が1.0以下の量の還元剤を供給すれば排気ガス浄化用触媒20の浄化性能を回復することができる。即ち、排気ガス浄化用触媒20に送り込まれた一酸化窒素NOを還元するのに必要な量よりも少ない量の還元剤を供給することによって排気ガス浄化用触媒20のNO_x浄化性能を回復することができ、従ってNO_x浄化性能の回復のための燃料消費

量を低減することができる。

因みに、図11からわかるように空燃比をリッチにする際に供給すべき還元剤の量 Q_r は、排気ガス浄化用触媒20の温度 T_C が800°C程度のときには排気ガス浄化用触媒20に流入する排気ガス中に含まれる一酸化窒素NOを還元するのに必要な還元剤の量、即ち当量比が1.0である還元剤の量の約3分の1しか必要とせず、排気ガス浄化用触媒20の温度 T_C が900°C程度のときには排気ガス浄化用触媒20に流入する排気ガス中に含まれる一酸化窒素NOを還元するのに必要な還元剤の量の約4分の1しか必要とせず、排気ガス浄化用触媒20の温度 T_C が1000°C程度のときには排気ガス浄化用触媒20に流入する排気ガス中に含まれる一酸化窒素NOを還元するのに必要な還元剤の量の約6分の1しか必要としない。即ち、図9および図11から、排気ガス浄化用触媒20上に保持されている酸素イオン O^- をページするために供給される還元剤の量 Q_r は、排気ガス浄化用触媒20の温度 T_C が高くなるほど減少せしめられることがわかる。

一方、排気ガス浄化用触媒20の温度 T_C が基準温度 T_s よりも低いときには図10に示されるように空燃比をリッチにするときに供給される還元剤の量 Q_r は当量比が1.0以上の還元剤量とされる。即ち、前述したようにリーン空燃比のもとで燃焼が行われていて排気ガス浄化用触媒20の温度 T_C が基準温度 T_s よりも低いときにも排気ガス浄化用触媒20上には点に酸素イオン O^- と一酸化窒素NOが保持されており、更に排気ガス浄化用触媒20上には貯蔵された酸素が保持されている。ただし、このとき排気ガス中の一酸化窒素NOは排気ガス浄化用触媒20上において硝酸イオン NO_3^- に変化し、従って排気ガス浄化用触媒20上には多量の硝酸イオン NO_3^- が存在するが排気ガス浄化用触媒20上に保持されている

酸素イオン O^- と一酸化窒素 NO は少ない。即ち、排気ガス浄化用触媒20の温度 T_C が基準温度 T_s よりも低いときには排気ガス中の一酸化窒素 NO はその大部分が硝酸イオン NO_3^- の形で排気ガス浄化用触媒20に吸蔵され、それによって排気ガス中の NO_x の浄化作用が行われる。

この場合にも空燃比をリッチにすると排気ガス浄化用触媒20に吸蔵された硝酸イオン NO_3^- および一酸化窒素 NO が還元される。しかしながらこのとき還元剤による硝酸イオン NO_3^- の還元効率は100パーセントでないので排気ガス浄化用触媒20に吸蔵されている硝酸イオン NO_3^- を還元するためには、排気ガス浄化用触媒20に吸蔵されている硝酸イオン NO_3^- および一酸化窒素 NO を還元するのに必要な還元剤量よりも多くの還元剤が必要となる。従って上述したように空燃比をリッチにするときに供給される還元剤の量 Q_r は当量比が1.0以上の還元剤量とされる。

排気ガス浄化用20の温度 T_C が基準温度 T_s よりも低いときにも図6に示されるマップから算出された一酸化窒素量 $Q(NO)$ が積算され、図12に示されるようにこの積算量 $\Sigma Q(NO)$ が許容量MAXを越えたときに空燃比A/Fが一時的にリッチにされる。それによって排気ガス浄化用触媒20の浄化性能が回復される。図12および図9を比較すると、このときの還元剤量 Q_r は図9に示す場合に比べてかなり多いことがわかる。また、このときの還元剤量 Q_r は排気ガス浄化用触媒20の温度 T_C に依存していないことがわかる。

図13は還元剤の供給制御ルーチンを示している。

図13を参照すると、まず初めにステップ200において排気ガス浄化用触媒20の温度 T_C が基準温度 T_s よりも高いか否かが判別される。 $T_C > T_s$ のときにはステップ201に進んで排気ガス

浄化用触媒 20 に保持されている酸素のページ作用が行われる。即ちステップ 201 では図 6 に示すマップから一酸化窒素量 $Q_{(NO)}$ が算出される。次いでステップ 203 では ΣQ に $Q_{(NO)}$ を加算することによって積算量 ΣQ が算出される。次いでステップ 204 では積算量 ΣQ が設定量 Q_X を越えたか否かが判別され、 $\Sigma Q > Q_X$ になったときにはステップ 205 に進んで供給すべき還元剤量が算出される。次いでステップ 206 では還元剤を供給することにより空燃比をリッチにする処理が行われ、次いでステップ 207 では ΣQ がクリアされる。

一方、ステップ 200において $T_C \leq T_s$ であると判別されたときにはステップ 209 に進んで排気ガス浄化用触媒 20 に吸収された硝酸イオン NO_3^- および一酸化窒素 NO を還元するための NO 還元処理が行われる。この NO 還元処理が図 14 に示されている。図 14 を参照すると、まず初めにステップ 210において図 6 に示すマップから一酸化窒素量 $Q_{(NO)}$ が積算され、次いでステップ 211において $\Sigma Q_{(NO)}$ に $Q_{(NO)}$ を加算することによって積算量 $\Sigma Q_{(NO)}$ が算出される。次いでステップ 212 では積算量 $\Sigma Q_{(NO)}$ が許容量 MAX を越えたか否かが判別され、 $\Sigma Q_{(NO)} > MAX$ になったときにはステップ 213 に進んで供給すべき還元剤量が算出される。次いでステップ 214 では還元剤を供給することにより空燃比をリッチにする処理が行われ、次いでステップ 215 では $\Sigma Q_{(NO)}$ がクリアされる。

ところで前述したように排気ガス浄化用触媒 20 の温度 T_C が基準温度 T_s よりも高いときには排気ガス浄化用触媒 20 の温度 T_C が高くなるほど空燃比をリッチにするときの還元剤量 Q_r を減少させることができる。このことは、還元剤量 Q_r をほぼ一定にした場合には空燃比をリッチにしてからリッチにするまでの時間間隔を、

排気ガス浄化用触媒 20 の温度 T_C が高くなるほど長くすることができることを意味している。

従って本発明の排気ガス浄化用触媒を用いた第 3 実施例では、図 15 に示されるように排気ガス浄化用触媒 20 上に保持されている酸素イオン O^- をページするために燃焼室 5 内の空燃比又は排気ガスの空燃比をリッチにしてから次に燃焼室 5 内の空燃比又は排気ガスの空燃比をリッチにするまでの時間間隔 t_X を、排気ガス浄化用触媒 20 の温度 T_C が高くなるほど増大せしめるようにしている。

図 16 はこの第 3 実施例を実行するための還元剤の供給制御ルーチンを示している。

図 16 を参照すると、まず初めにステップ 220において排気ガス浄化用触媒 20 の温度 T_C が基準温度 T_s よりも高いか否かが判別される。 $T_C > T_s$ のときにはステップ 221 に進んで前回の処理サイクルから今回の処理サイクルまでの時間 Δt を Σt に加算し、それによって経過時間 Σt が算出される。次いでステップ 222 では図 13 から目標とすべき経過時間 t_X が算出される。次いでステップ 223 では経過時間 Σt が目標経過時間 t_X を越えたか否かが判別され、 $\Sigma t > t_X$ になったときにはステップ 224 に進んで供給すべき還元剤量が算出される。次いでステップ 225 では還元剤を供給することにより空燃比をリッチにする処理が行われ、次いでステップ 226 では Σt がクリアされる。

一方、ステップ 220において $T_C \leq T_s$ であると判断されたときにはステップ 208 に進んで図 14 に示す NO 還元処理が実行される。

図 17 に第 4 実施例を示す。図 17 に示されるようにこの実施例では排気ガス浄化用触媒 20 の下流の排気管 43 内に排気ガス浄化用触媒 20 を通過した排気ガス中の NO_x 濃度を検出するための N

NO_x濃度センサ44が配置されている。

排気ガス浄化用触媒20の超強塩基性点が酸素イオンO⁻で埋まっている間は排気ガス中に含まれるNO_xは排気ガス浄化用触媒20により捕獲されるので排気ガス浄化用触媒20から流出する排気ガス中にはほとんどNO_xが含まれていない。ところが排気ガス浄化用触媒20の超強塩基性点のかなりの部分が酸素イオンO⁻によって埋まってくると排気ガス浄化用触媒20により捕獲されるとなく排気ガス浄化用触媒20を素通りするNO_x量が次第に増大する。そこでこの第4実施例では排気ガス浄化用触媒20から流出した排気ガス中のNO_x濃度が許容値を越えたときには超強塩基性点のかなりの部分が酸素イオンO⁻によって埋まっているものと判断し、排気ガス浄化用触媒20に流入する排気ガスの空燃比をリーンからスパイク状にリッチにするようにしている。

図18はこの第4実施例を実行するための還元剤の供給制御ルーチンを示している。

図18を参照すると、まず初めにステップ230において排気ガス浄化用触媒20から流出した排気ガス中のNO_x濃度D_eがNO_x濃度センサ44により検出される。次いでステップ231ではNO_x濃度センサ44により検出されたNO_x濃度D_eが許容値D_Xよりも大きくなつたか否かが判別される。D_e ≤ D_Xのときには処理サイクルを完了する。これに対してD_e > D_Xになるとステップ232に進んで排気ガス浄化用触媒20の温度T_Cが基準温度T_sよりも高いか否かが判別される。T_C > T_sのときにはステップ233に進んで供給すべき還元剤量が算出される。次いでステップ234では還元剤を供給することにより空燃比をリッチにする処理が行われる。このとき供給される還元剤の量は当量比 = 1よりも少ない。

一方、ステップ232においてT_C ≤ T_sであると判断されたと

きにはステップ 235 に進んで供給すべき還元剤量が算出される。次いでステップ 236 では還元剤を供給することにより空燃比をリッチにする処理が行われる。このとき供給される還元剤の量は当量比 = 1 よりも多い。

図 19 に更に別の実施例を示す。この実施例では破線で示すように排気ガス浄化用触媒 50 がシリンダヘッド 3 の内壁面およびピストン 4 の頂面のような燃焼室 5 の内壁面に担持されるか、又は排気ガス浄化用触媒 51 が排気ポート 11 の内壁面および排気マニホールド 19 の内壁面のような排気通路の内壁面上に担持されている。排気ガス浄化用触媒 50 が燃焼室 5 の内壁面上に担持されている場合には燃焼室 5 内の燃焼ガス或いは既燃ガスが排気ガス浄化用触媒 50 に接触してこれら燃焼ガス或いは既燃ガス中に含まれる窒素酸化物、主として一酸化窒素 NO が排気ガス浄化用触媒 50 に吸着した後に窒素 N と酸素 O に解離し、排気ガス浄化用触媒 51 が排気通路の内壁面上に担持されている場合には燃焼室 5 から排出された排気ガスが排気ガス浄化用触媒 51 に接触してこの排気ガス中に含まれる一酸化窒素 NO が排気ガス浄化用触媒 51 に吸着した後に窒素 N と酸素 O に解離される。

図 20 に示す実施例では排気ガス浄化用触媒 20 上流の排気マニホールド 19 内に還元剤供給弁 52 が配置され、排気ガスの空燃比をリッチにすべきときにはこの還元剤供給弁 52 から還元剤が排気ガス中に供給される。

図 21 に本発明を圧縮着火式内燃機関に適用した場合を示している。なお、図 21 において図 3 に示す火花点火式内燃機関と同様の構成は同一の符号で示す。図 21 において、1 は機関本体、5 は各気筒の燃焼室、6 は各燃焼室 5 内に夫々燃料を噴射するための電気制御式燃料噴射弁、13a は吸気マニホールド、19 は排気マニホールドである。

ドを夫々示す。吸気マニホールド 13a は吸気ダクト 14 を介して排気ターボチャージャ 53 のコンプレッサ 53a の出口に連結され、コンプレッサ 53a の入口はエアクリーナ 15 に連結される。吸気ダクト 14 内にはスロットル弁 17 が配置され、更に吸気ダクト 14 周りには吸気ダクト 14 内を流れる吸入空気を冷却するための冷却装置 54 が配置される。一方、排気マニホールド 19 は排気ターボチャージャ 53 の排気タービン 53b の入口に連結され、排気タービン 53b の出口は排気ガス浄化用触媒 20 を内蔵した触媒コンバータ 21 に連結される。排気マニホールド 19 の集合部出口には排気ガスの空燃比をリッチにするために例えば炭化水素からなる還元剤を供給するための還元剤供給弁 55 が配置される。排気マニホールド 19 と吸気マニホールド 13a とは EGR 通路 22 を介して互いに連結され、EGR 通路 22 内には電気制御式 EGR 制御弁 23 が配置される。また、EGR 通路 22 周りには EGR 通路 22 内を流れる EGR ガスを冷却するための冷却装置 24 が配置される。一方、各燃料噴射弁 6 は燃料供給管 25 を介してコモンレール 26 に連結され、このコモンレール 26 内へは電気制御式の吐出量可変な燃料ポンプ 27 から燃料が供給される。

この圧縮着火式内燃機関では継続的にリーン空燃比のもとで、燃焼が行われており、排気ガス浄化用触媒 20 の浄化性能を回復するために排気ガスの空燃比を周期的にスパイク状にリッチにするときには還元剤供給弁 55 から排気ガス中に還元剤が供給される。

なお、この圧縮着火式内燃機関においても排気ガス浄化用触媒 20 の温度 T_C が排気ガス浄化用触媒 20 により定まる基準温度 T_s よりも高いときには、周期的に供給される還元剤の量は、前回還元剤が供給されてから今回還元剤が供給されるまでの間に排気ガス浄化用触媒 20 に流入した NO_x を還元するのに必要な還元剤の量よ

りも少なく、排気ガス浄化用触媒20の温度TCが排気ガス浄化用触媒20により定まる基準温度Tsよりも低いときには、周期的に供給される還元剤の量は、前回還元剤が供給されてから今回還元剤が供給されるまでの間に排気ガス浄化用触媒20に流入したNOxを還元するのに必要な還元剤の量よりも多くされる。

次に、図21に示される排気ガス浄化用触媒20に代えてパティキュレートフィルタを配置し、このパティキュレートフィルタ上に排気ガス浄化用触媒の層を形成するようにした実施例について説明する。

図22(A)および(B)にこのパティキュレートフィルタの構造を示す。なお、図22(A)はパティキュレートフィルタの正面図を示しており、図22(B)はパティキュレートフィルタの側面断面図を示している。図22(A)および(B)に示されるようにパティキュレートフィルタはハニカム構造をしており、互いに平行をなして延びる複数個の排気流通路60, 61を具備する。これら排気流通路は下流端が栓62により閉塞された排気ガス流入通路60と、上流端が栓63により閉塞された排気ガス流出通路61により構成される。なお、図22(A)においてハッチングを付した部分は栓63を示している。従って排気ガス流入通路60および排気ガス流出通路61は薄肉の隔壁64を介して交互に配置される。云い換えると排気ガス流入通路60および排気ガス流出通路61は各排気ガス流入通路60が4つの排気ガス流出通路61によって包囲され、各排気ガス流出通路61が4つの排気ガス流入通路60によって包囲されるように配置される。

パティキュレートフィルタは例えばコーチエライトのような多孔質材料から形成されており、従って排気ガス流入通路60内に流入した排気ガスは図22(B)において矢印で示されるように周囲の

隔壁 6 4 内を通って隣接する排気ガス流出通路 6 1 内に流出する。

この実施例では各排気ガス流入通路 6 0 および各排気ガス流出通路 6 1 の周壁面、即ち各隔壁 6 4 の両側表面上および隔壁 6 4 内の細孔内壁面上に排気ガス浄化用触媒の層が形成されている。

この実施例においても排気ガス浄化用触媒の NO_x浄化性能を回復すべきときには排気ガスの空燃比がリッチにされる。また、この実施例では排気ガス中に含まれるパティキュレートがパティキュレートフィルタ内に捕獲され、捕獲されたパティキュレートは排気ガス熱によって順次燃焼せしめられる。もし多量のパティキュレートがパティキュレートフィルタ上に堆積した場合には還元剤が供給されて排気ガス温が上昇せしめられ、それによって堆積したパティキュレートが着火燃焼せしめられる。

次に、圧縮着火式内燃機関において、排気ガス浄化用触媒の NO_x浄化性能を回復するために燃焼室内における空燃比をリッチにするのに適した低温燃焼方法について説明する。

図 2 1 に示される圧縮着火式内燃機関では EGR 率 (EGR ガス量 / (EGR ガス量 + 吸入空気量)) を増大していくとスモークの発生量が次第に増大してピークに達し、更に EGR 率を高めていくと今度はスモークの発生量が急激に低下する。このことについて EGR ガスの冷却度合を変えたときの EGR 率とスモークとの関係を示す図 2 3 を参照しつつ説明する。なお、図 2 3 において曲線 A は EGR ガスを強力に冷却して EGR ガス温をほぼ 90 °C に維持した場合を示しており、曲線 B は小型の冷却装置で EGR ガスを冷却した場合を示しており、曲線 C は EGR ガスを強制的に冷却していない場合を示している。

図 2 3 の曲線 A で示されるように EGR ガスを強力に冷却した場合には EGR 率が 50 パーセントよりも少し低いところでスモーク

の発生量がピークとなり、この場合にはEGR率をほぼ55パーセント以上にすればスモークがほとんど発生しなくなる。一方、図23の曲線Bで示されるようにEGRガスを少し冷却した場合にはEGR率が50パーセントよりも少し高いところでスモークの発生量がピークとなり、この場合にはEGR率をほぼ65パーセント以上にすればスモークがほとんど発生しなくなる。また、図23の曲線Cで示されるようにEGRガスを強制的に冷却していない場合にはEGR率が55パーセントの付近でスモークの発生量がピークとなり、この場合にはEGR率をほぼ70パーセント以上にすればスモークがほとんど発生しなくなる。

このようにEGRガス率を55パーセント以上にするとスモークが発生しなくなるのは、EGRガスの吸熱作用によって燃焼時における燃料および周囲のガス温がさほど高くならず、即ち低温燃焼が行われ、その結果炭化水素が煤まで成長しないからである。

この低温燃焼は、空燃比にかかわらずにスモークの発生を抑制しつつNO_xの発生量を低減することができるという特徴を有する。即ち、空燃比がリッチにされると燃料が過剰となるが燃焼温度が低い温度に抑制されているために過剰な燃料は煤まで成長せず、斯くてスモークが発生することがない。また、このときNO_xも極めて少量しか発生しない。一方、平均空燃比がリーンのとき、或いは空燃比が理論空燃比のときでも燃焼温度が高くなれば少量の煤が生成されるが低温燃焼下では燃焼温度が低い温度に抑制されているためにスモークは全く発生せず、NO_xも極めて少量しか発生しない。

一方、この低温燃焼を行うと燃料およびその周囲のガス温は低くなるが排気ガス温は上昇する。このことについて図24(A)、(B)を参照しつつ説明する。

図 24 (A) の実線は低温燃焼が行われたときの燃焼室 5 内の平均ガス温 T_g とクランク角との関係を示しており、図 24 (A) の破線は通常の燃焼が行われたときの燃焼室 5 内の平均ガス温 T_g とクランク角との関係を示している。また、図 24 (B) の実線は低温燃焼が行われたときの燃料およびその周囲のガス温 T_f とクランク角との関係を示しており、図 24 (B) の破線は通常の燃焼が行われたときの燃料およびその周囲のガス温 T_f とクランク角との関係を示している。

低温燃焼が行われているときには通常の燃焼が行われているときに比べて EGR ガス量が多く、従って図 24 (A) に示されるように圧縮上死点前は、即ち圧縮行程中は実線で示す低温燃焼時における平均ガス温 T_g のほうが破線で示す通常の燃焼時における平均ガス温 T_g よりも高くなっている。なお、このとき図 24 (B) に示されるように燃料およびその周囲のガス温 T_f は平均ガス温 T_g とほぼ同じ温度になっている。

次いで圧縮上死点付近において燃焼が開始されるがこの場合、低温燃焼が行われているときには図 24 (B) の実線で示されるように EGR ガスの吸熱作用により燃料およびその周囲のガス温 T_f はさほど高くならない。これに対して通常の燃焼が行われている場合には燃料周りに多量の酸素が存在するために図 24 (B) の破線で示されるように燃料およびその周囲のガス温 T_f は極めて高くなる。このように通常の燃焼が行われた場合には燃料およびその周囲のガス温 T_f は低温燃焼が行われている場合に比べてかなり高くなるが大部分を占めるそれ以外のガスの温度は低温燃焼が行われている場合に比べて通常の燃焼が行われている場合の方が低くなってしまっており、従って図 24 (A) に示されるように圧縮上死点付近における燃焼室 5 内の平均ガス温 T_g は低温燃焼が行われている場合の方が通

常の燃焼が行われている場合に比べて高くなる。その結果、図 24 (A) に示されるように燃焼が完了した後の燃焼室 5 内の既燃ガス温は低温燃焼が行われた場合の方が通常の燃焼が行われた場合に比べて高くなり、斯くして低温燃焼を行うと排気ガス温が高くなる。

ところで機関の要求トルク TQ が高くなると、即ち燃料噴射量が多くなると燃焼時における燃料および周囲のガス温が高くなるために低温燃焼を行うのが困難となる。即ち、低温燃焼を行いうるのは燃焼による発熱量が比較的少ない機関中低負荷運転時に限られる。

図 25において領域 I は煤の発生量がピークとなる不活性ガス量よりも燃焼室 5 の不活性ガス量が多い第 1 の燃焼、即ち低温燃焼を行わせることのできる運転領域を示しており、領域 II は煤の発生量がピークとなる不活性ガス量よりも燃焼室内の不活性ガス量が少ない第 2 の燃焼、即ち通常の燃焼しか行わせることのできない運転領域を示している。

図 26 は運転領域 I において低温燃焼を行う場合の目標空燃比 A/F を示しており、図 27 は運転領域 I において低温燃焼を行う場合の要求トルク TQ に応じたスロットル弁 17 の開度、EGR 制御弁 23 の開度、EGR 率、空燃比、噴射開始時期 θ_S 、噴射完了時期 θ_E 、噴射量を示している。なお、図 27 には運転領域 II において行われる通常の燃焼時におけるスロットル弁 17 の開度等も合わせて示している。

図 26 および図 27 から運転領域 I において低温燃焼が行われているときには EGR 率が 55 パーセント以上とされ、空燃比 A/F が 15.5 から 18 程度のリーン空燃比とされることがわかる。なお、前述したように運転領域 I において低温燃焼が行われているときには空燃比をリッチにしてもスモークはほとんど発生しない。

このように低温燃焼が行われているときにはほとんどスモークを

発生させることなく空燃比をリッチにすることができる。従って排気ガス浄化用触媒のNO_x浄化作用を回復するために排気ガスの空燃比をリッチにすべきときには低温燃焼を行い、低温燃焼のもとで空燃比をリッチにすることもできる。

また、上述したように低温燃焼を行うと排気ガス温が上昇する。従って堆積したパティキュレートを着火燃焼させるために排気ガス温を上昇すべきときに低温燃焼を行わせることもできる。

実施例

実施例 1

容積3Lのビーカーに界面活性剤溶液をつくり、これに硝酸ランタン0.03モルを蒸留水140部に溶解をした水溶液を滴下して攪拌し、マイクロエマルジョン液を調製した。次に、ジルコニウムブトキシド0.12モルをシクロヘキサン200部に溶解した溶液を滴下し、ジルコニウムブトキシドの加水分解を行った。直ちに白色の曇りが生じた。その後、沈殿の凝集を制御するために、アンモニア水でpHを8.5に調整した。その後、1時間攪拌を続け、生成物の熟成を行った。母液を濾別し、得られた沈殿をエタノールで3回洗浄し、80°Cで一晩乾燥後、大気中600°Cで2時間焼成して、ランタンとジルコニウムを含む複合酸化物（ランタンジルコニア）を得た。この複合酸化物のLa/Zrモル比は1/4であった。

こうして得られたランタンジルコニアをX線回折法により測定し、(111)面の面間隔を求めた。この結果を図28に示す。また、比較のため、従来法である共沈法及びアルコキシド法で製造した同様のランタンジルコニアの対応するデータも図28に示す。

図28において、実線で示した直線はZrO₂ (La含有率0)

と $\text{La}_{x}\text{ZrO}_{3.5}$ (La 含有率 50 %) の組成における理論的結晶格子の (111) 面間隔の値の間を結ぶ直線であり、各組成 (La 含有率) における計算上の面間隔を表す。共沈法や従来のアルコキシド法によるものは理論値より短い格子定数であり、 La の多くが ZrO_2 結晶格子に置換していないことを表している。それに対し、本発明のランタンジルコニアは完全に理論値どおりの面間隔になっており、 La^{3+} イオンが ZrO_2 格子にほぼ完全に置換されたことが示された。

実施例 2

次に、実施例 1において製造したランタンジルコニアについて、常法によってモノリス基材にコートし、白金を 1 wt% 担持させ、さらにアルカリ金属としてセシウムをランタンと同モル数担持させて、本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。また、比較として、共沈法及びアルコキシド法により得られたランタンジルコニアを用い、同様にして白金及びセシウムを担持させた。

これらの触媒について、高温の NO_x 吸収性能について検討した。試験は、600 °C 還元雰囲気において触媒を還元後、 NO 714 ppm + O_2 3 % / N_2 バランス流通下、750 °C → 100 °C に 20 °C / 分で降温させ、 NO_x 低減率を測定した。結果を図 29 に示す。

図 29 に示すように、従来の触媒では、700 °C 以上では急激に NO_x 保持能がなくなったのに対して、本発明の触媒では、100 °C の高温でも NO_x を保持することが明らかとなった。

請 求 の 範 囲

1. 結晶性のジルコニウム複合酸化物にアルカリ金属と貴金属を担持させた排気ガス浄化用触媒において、前記ジルコニウム複合酸化物が、アルカリ土類金属、希土類金属、及びIIIB族元素からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素によってジルコニウムの一部が置換されており、この元素置換による結晶格子の伸びが略理論値となっていることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。
2. 前記アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、及びIIB族元素からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素が、ジルコニウム複合酸化物中の全金属元素の全モル数を基準として5～50モル%存在する、請求項1記載の排気ガス浄化用触媒。
3. ジルコニウムの一部がラントンにより置換されている、請求項1記載の排気ガス浄化用触媒。
4. ジルコニウム複合酸化物に担持される前記アルカリ金属がセシウムである、請求項1記載の排気ガス浄化用触媒。
5. ジルコニウム複合酸化物に担持される前記貴金属が白金である、請求項1記載の排気ガス浄化用触媒。

Fig.1(A)

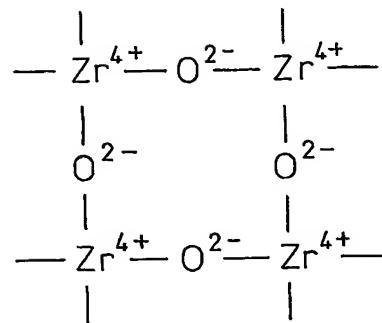


Fig.1(B)

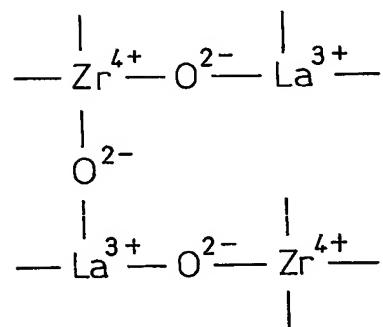


Fig.1(C)

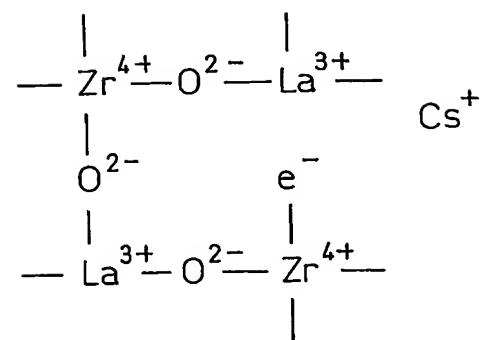


Fig.3

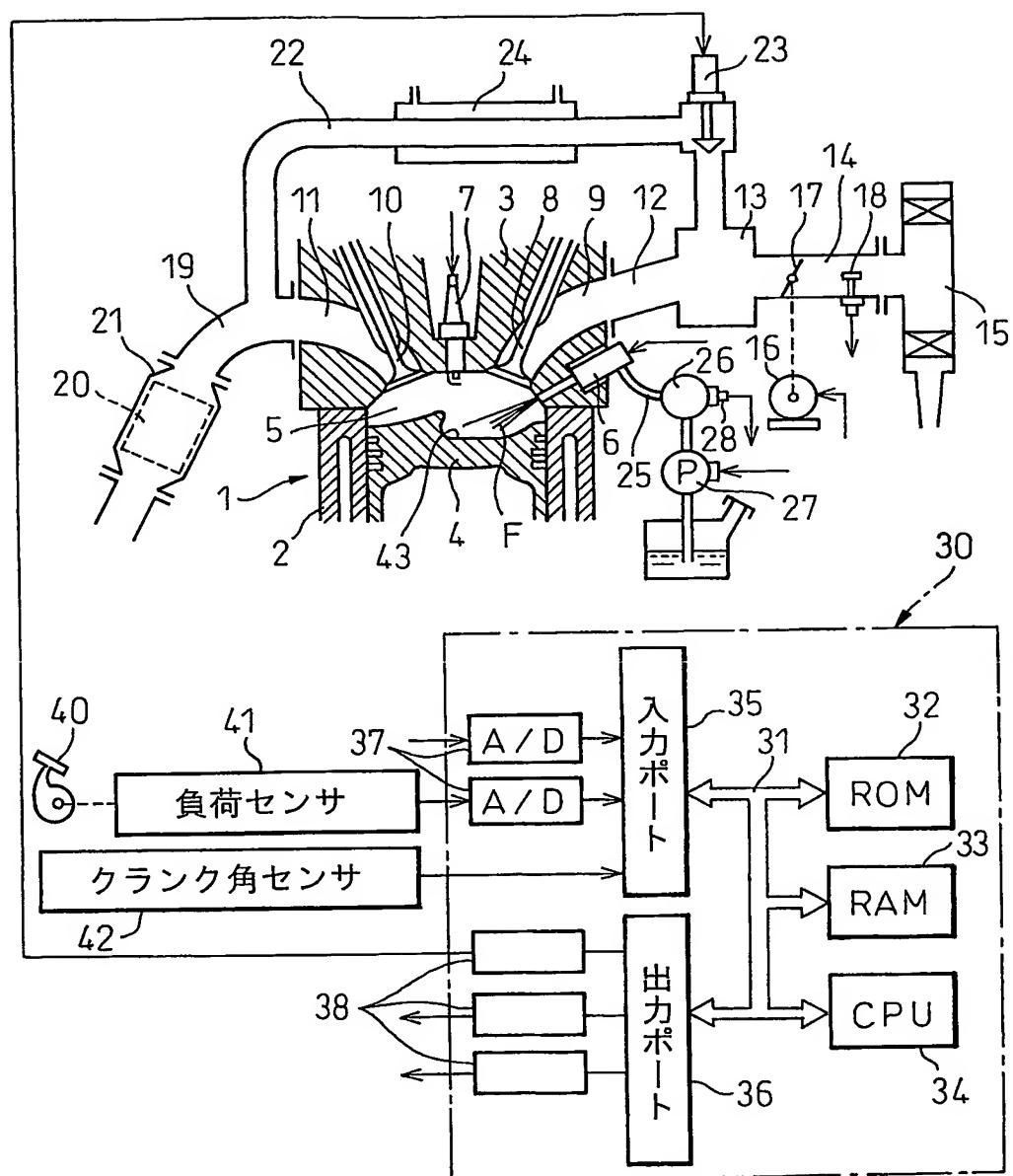


Fig.2

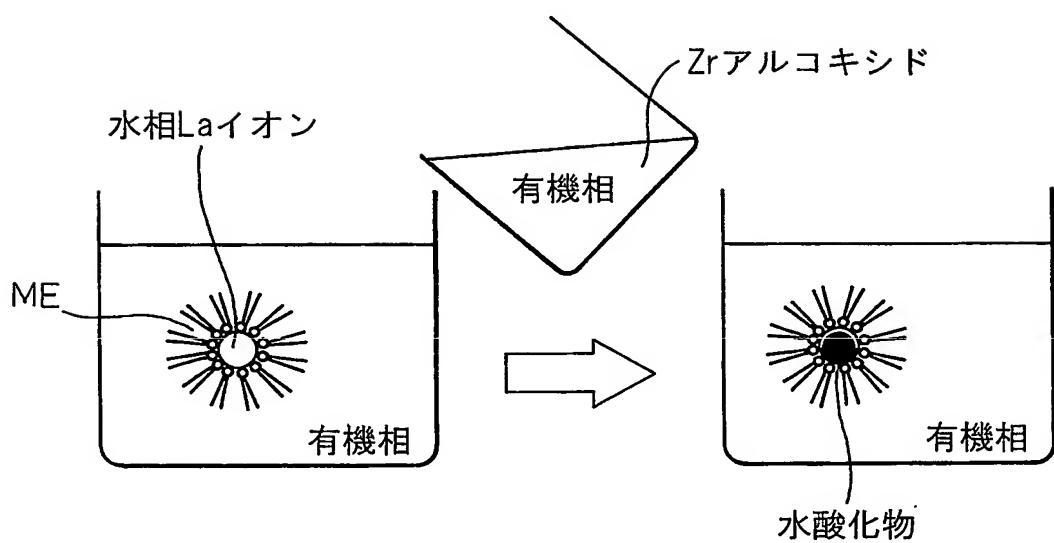


Fig.4(A)

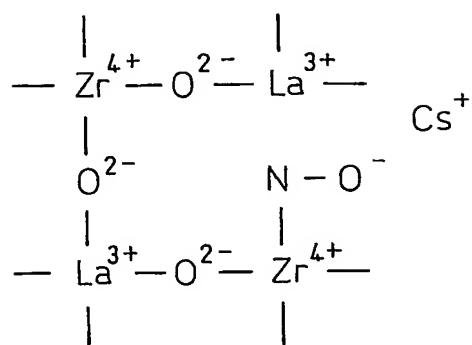


Fig.4(B)

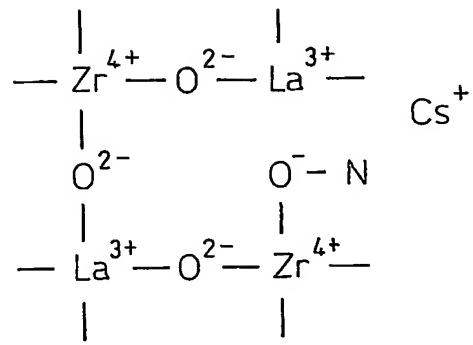


Fig.4(C)

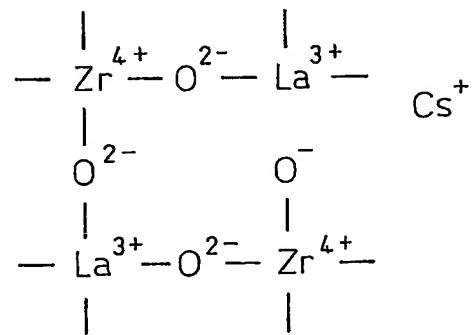


Fig.4(D)

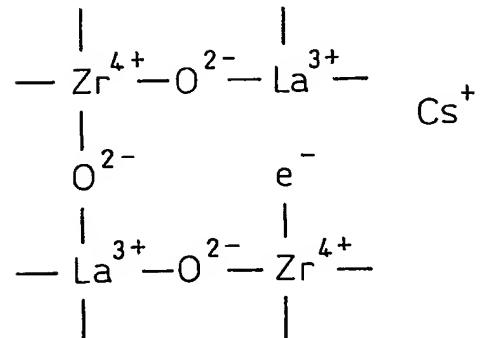


Fig.5

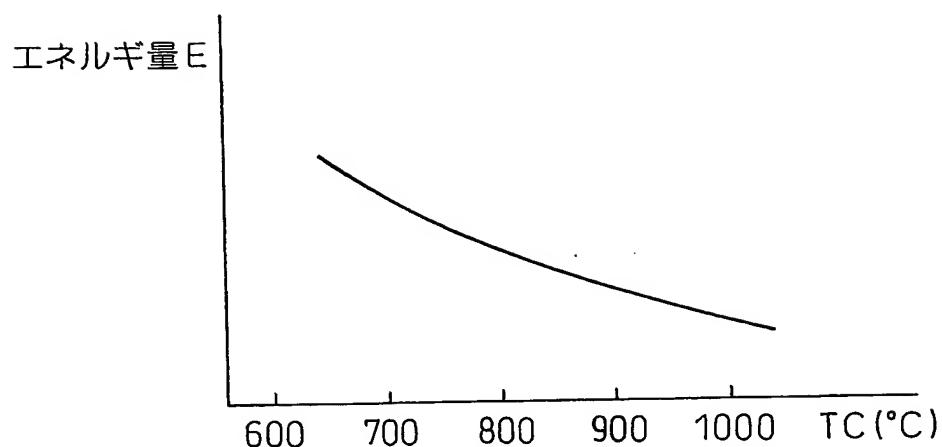


Fig.6

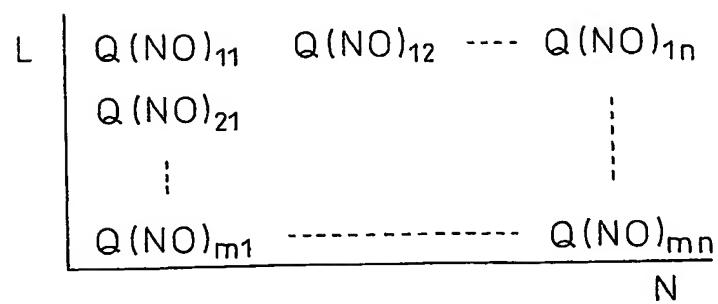


Fig. 7

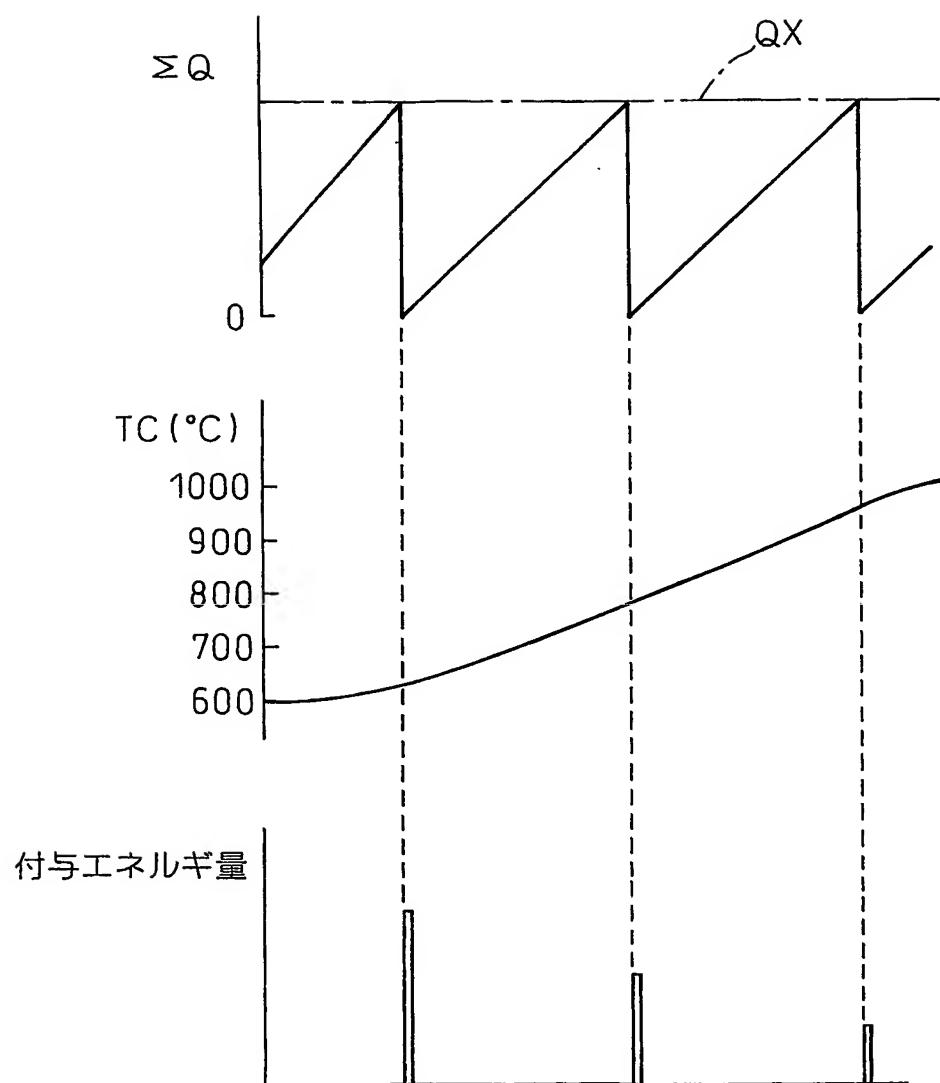


Fig.8

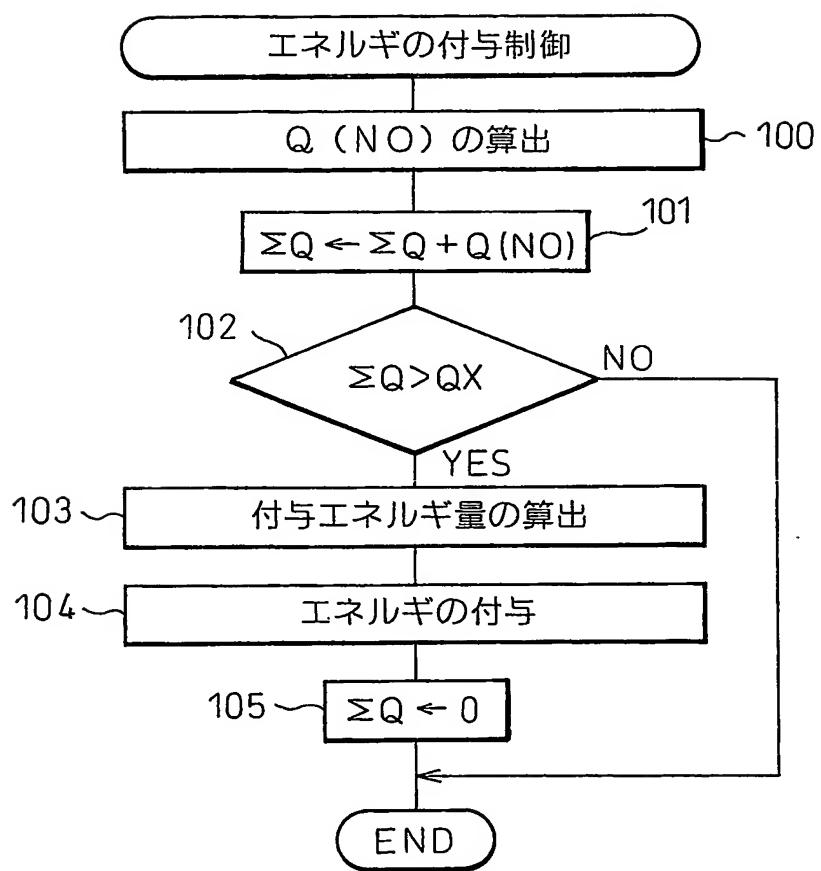


Fig.9

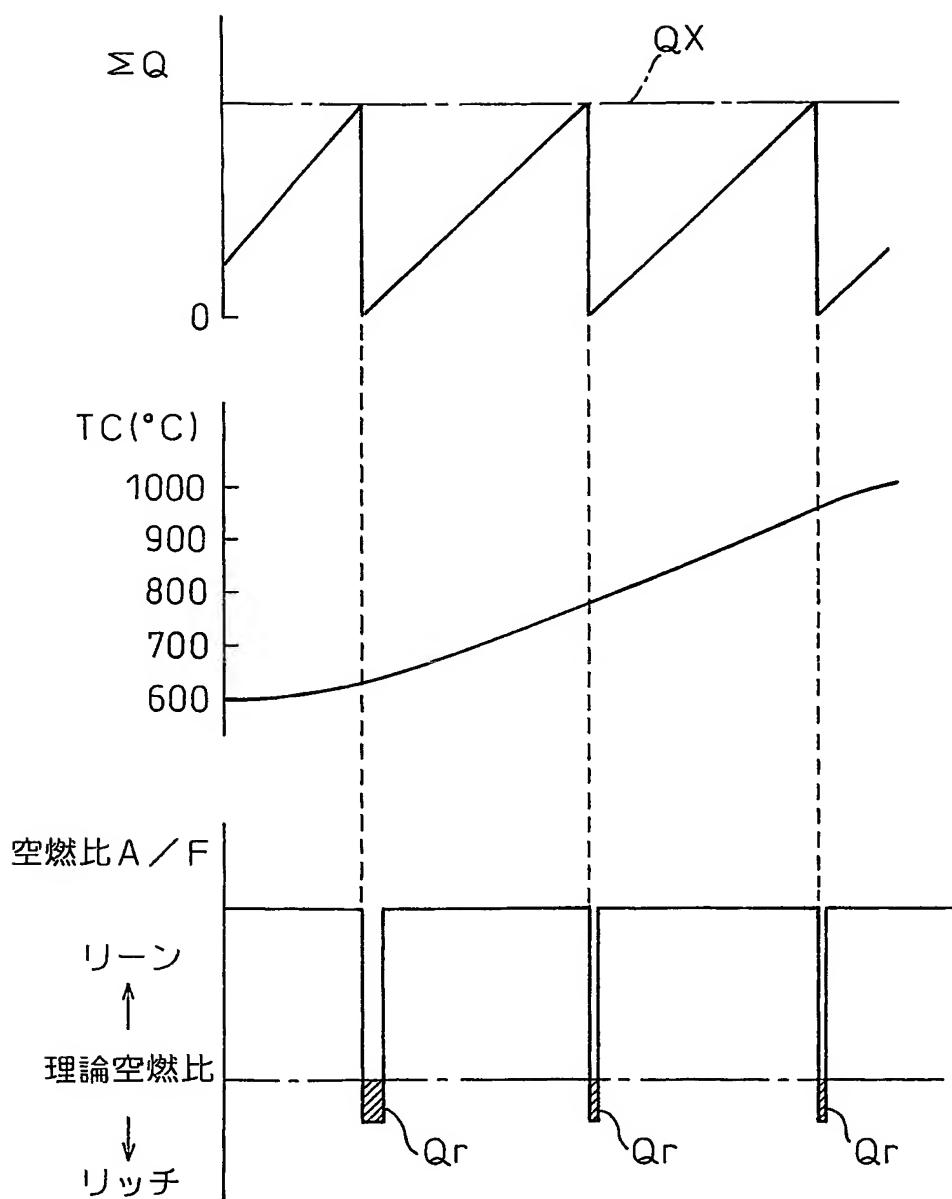


Fig.10

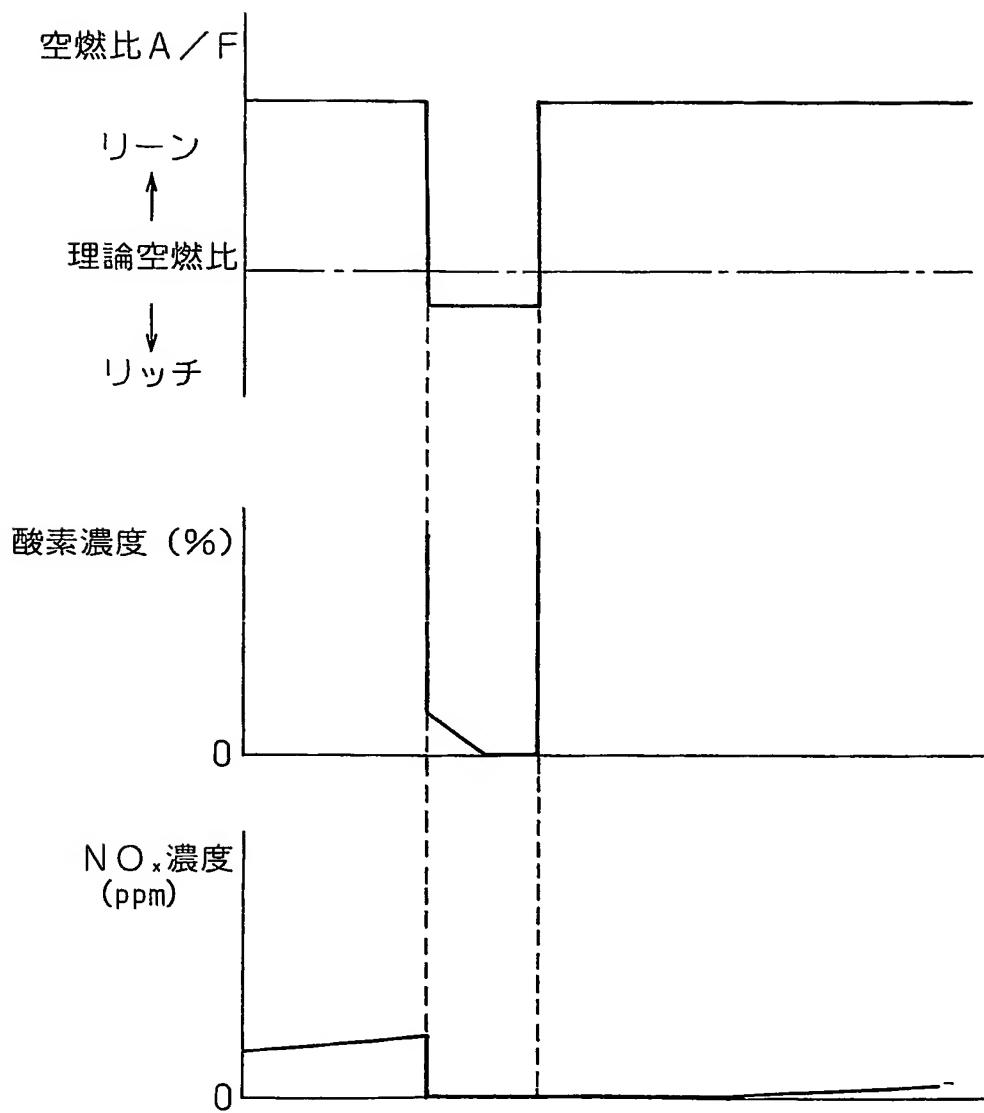


Fig.11

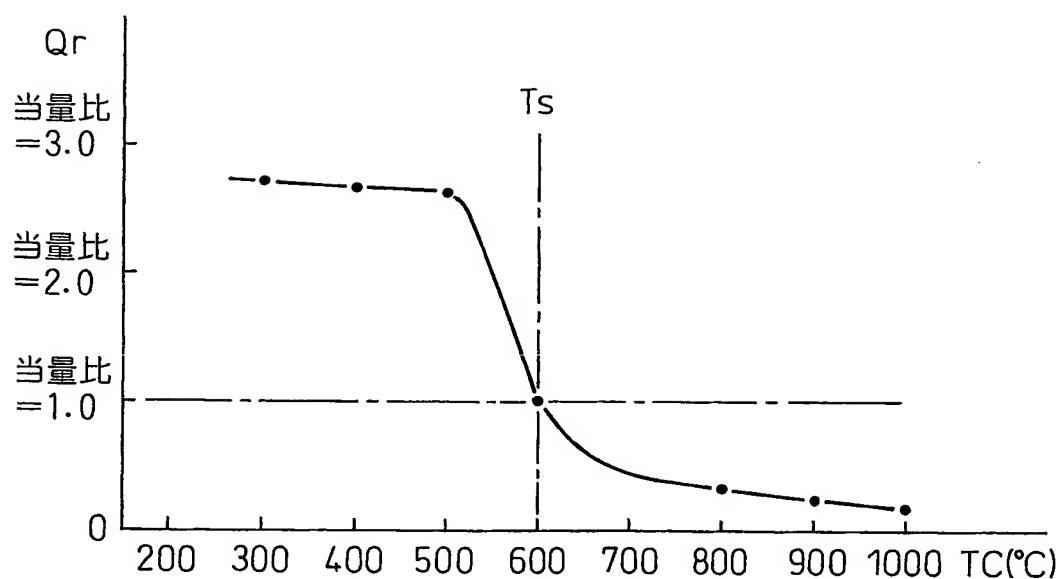


Fig.12

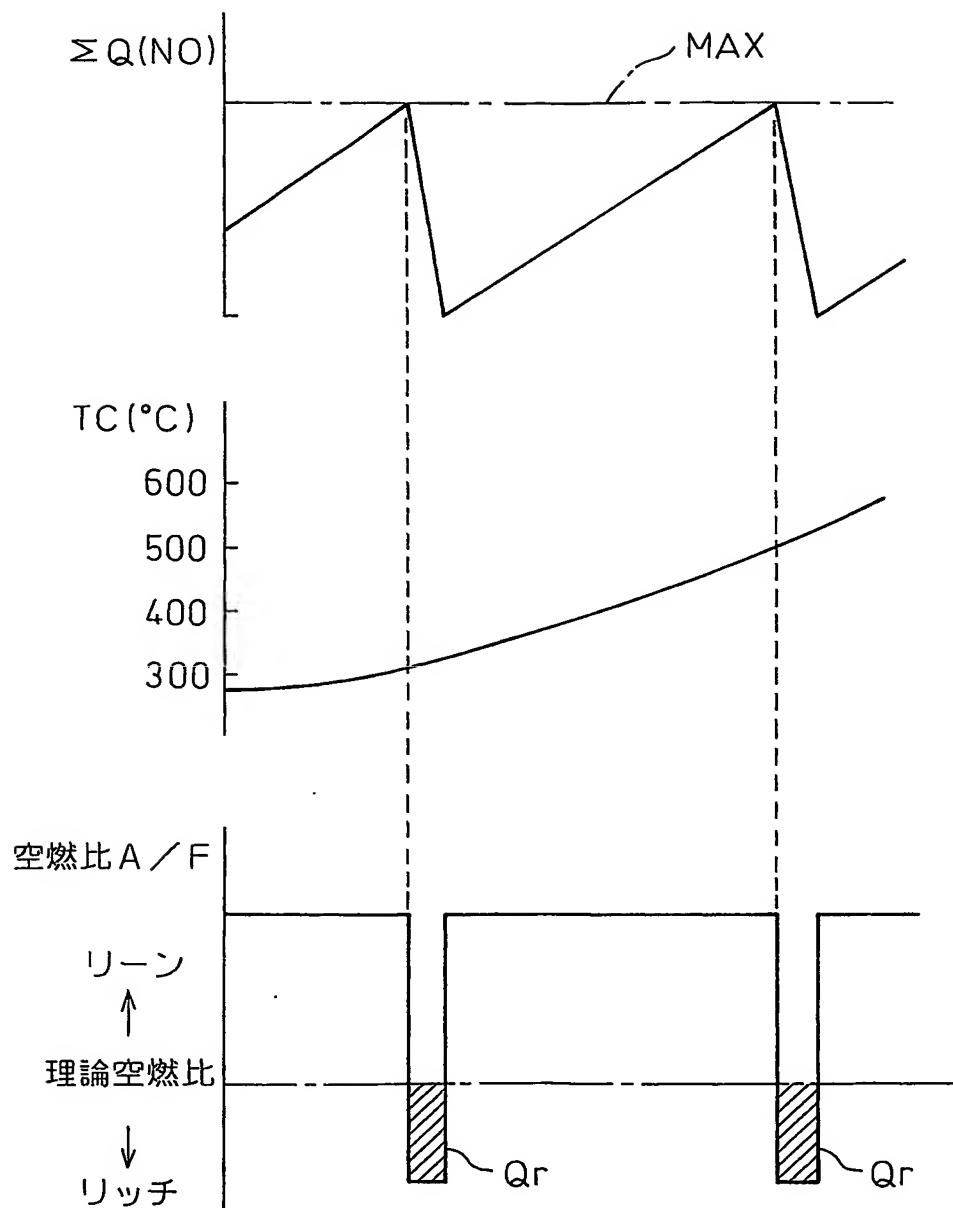


Fig.13

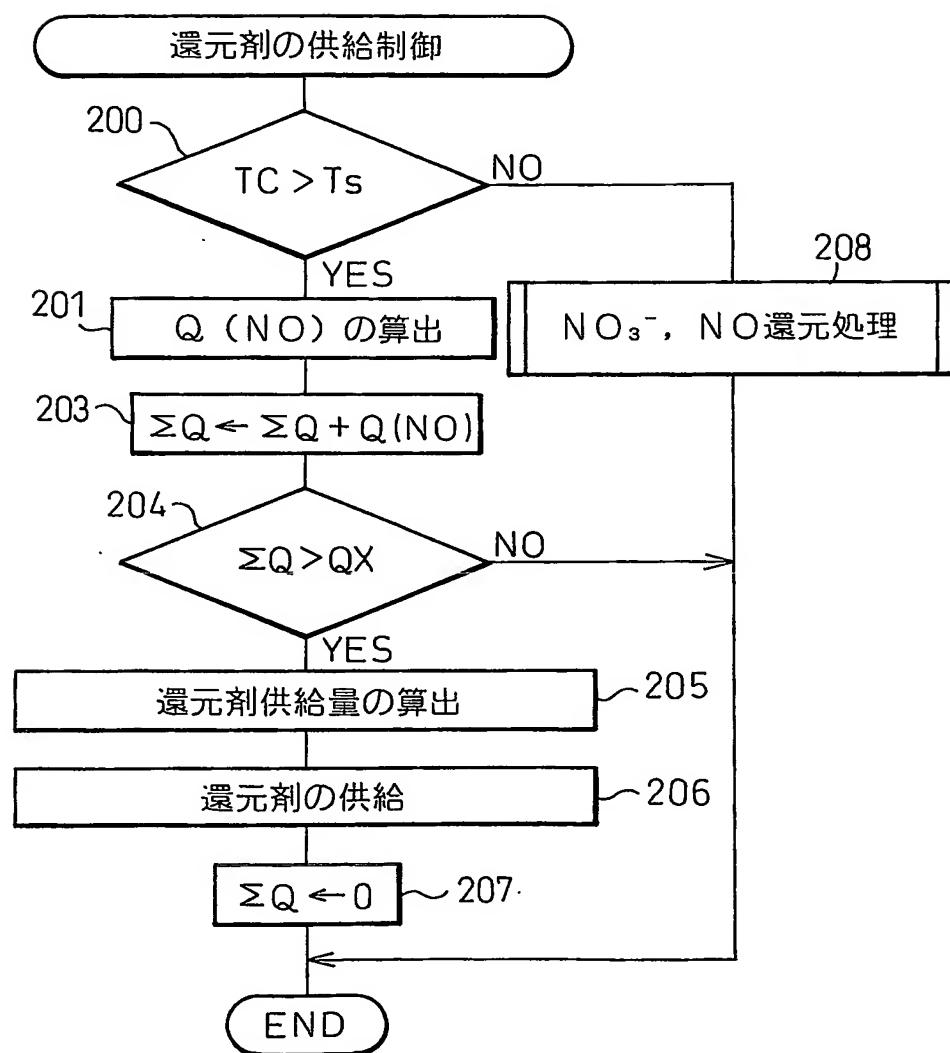


Fig.14

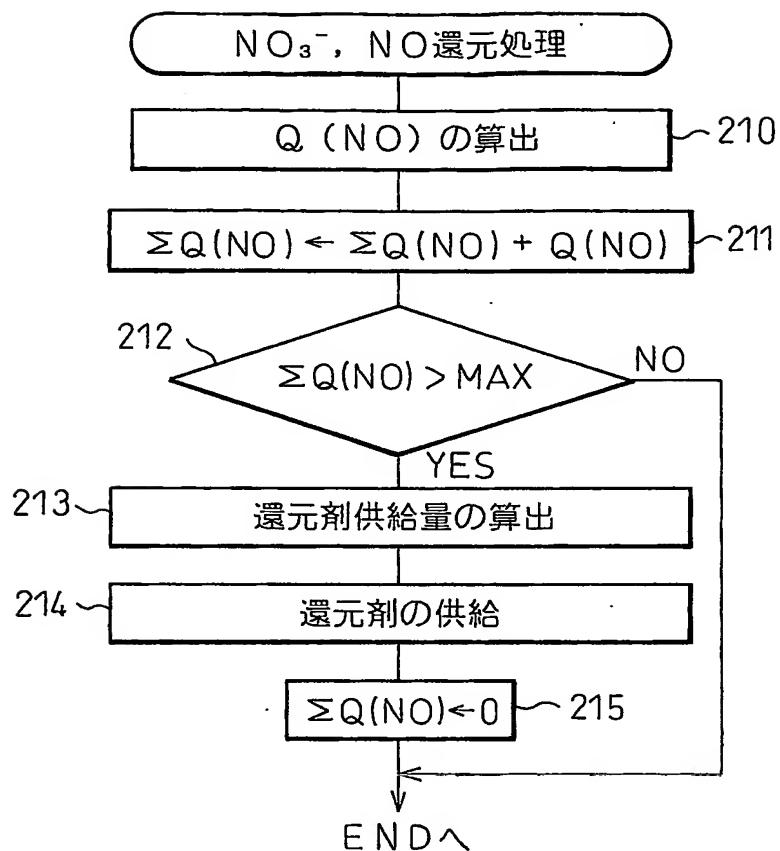


Fig.15

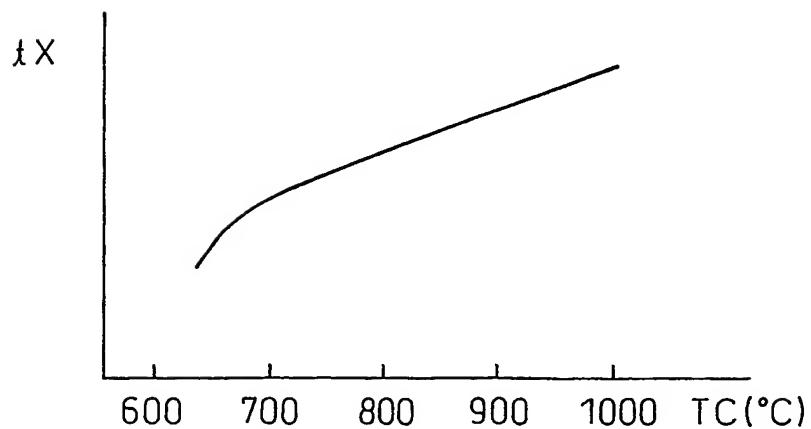


Fig.16

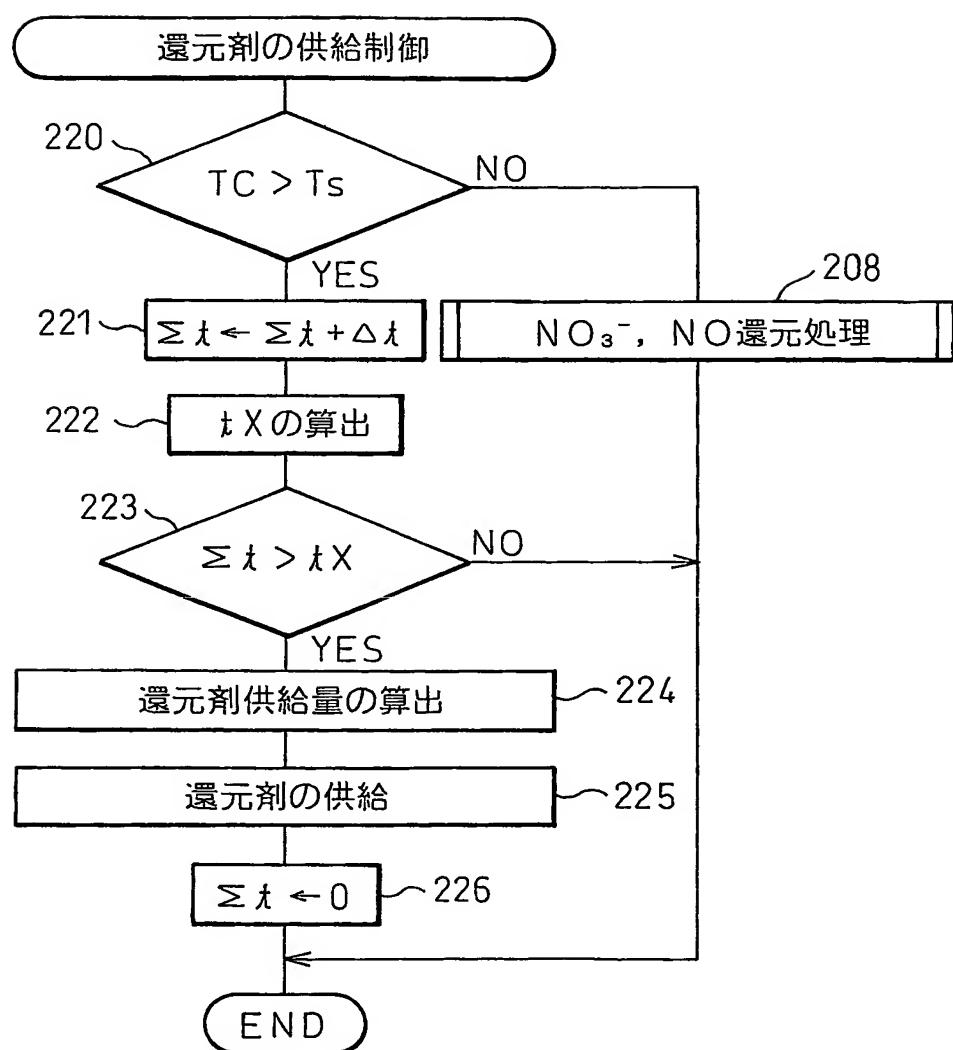


Fig.17

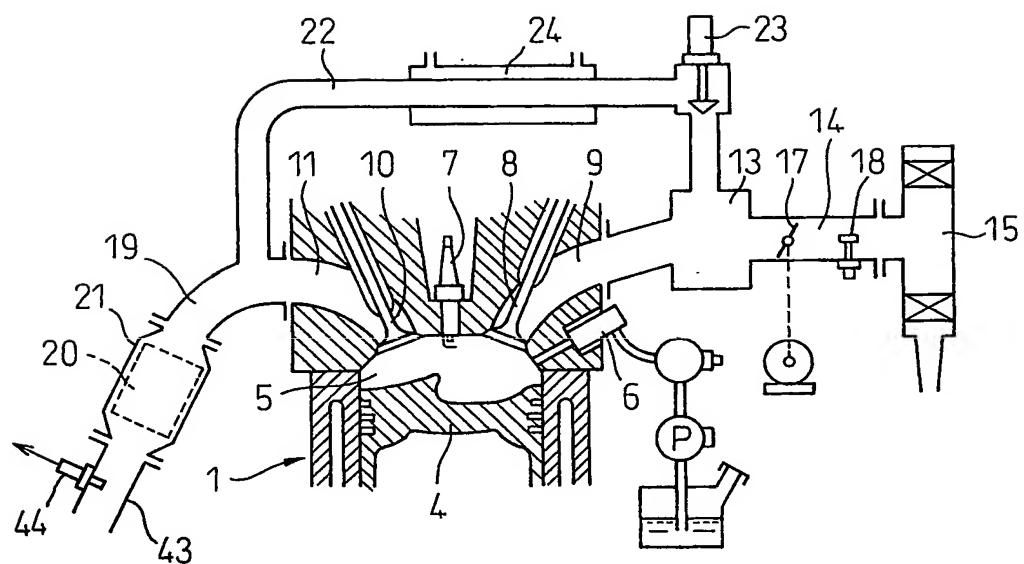


Fig.18

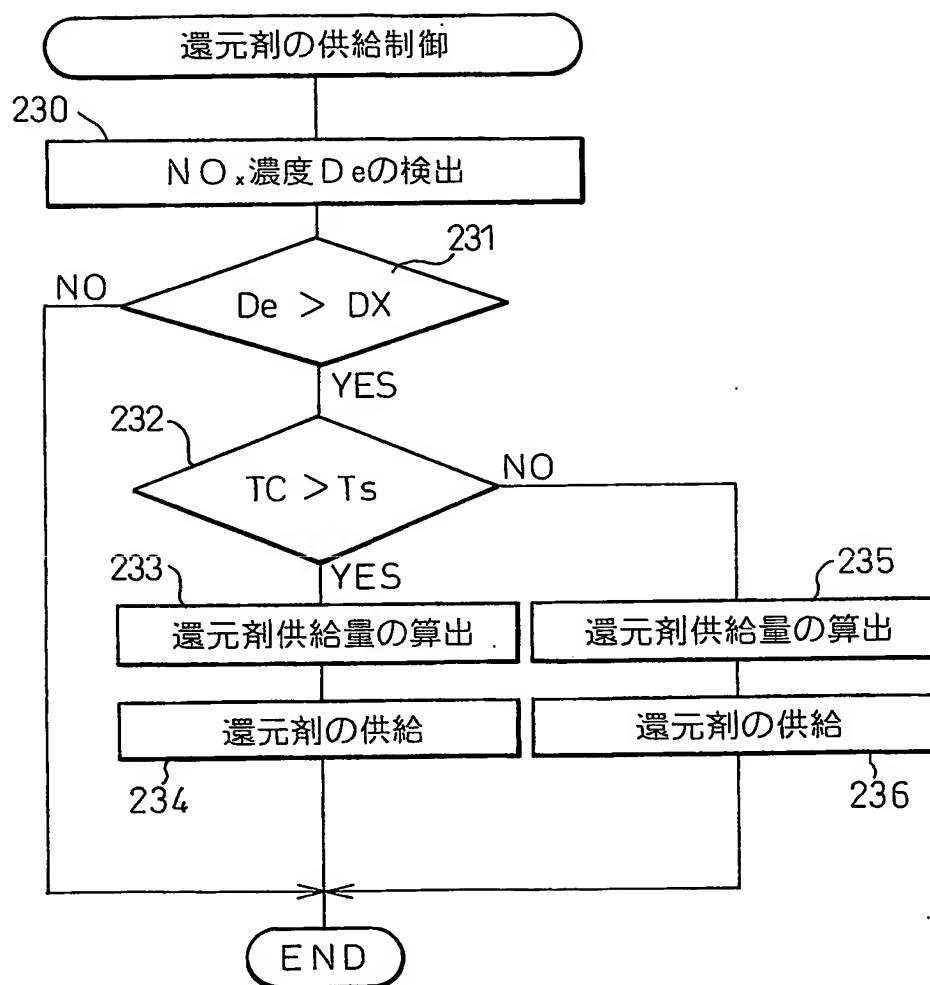


Fig.19

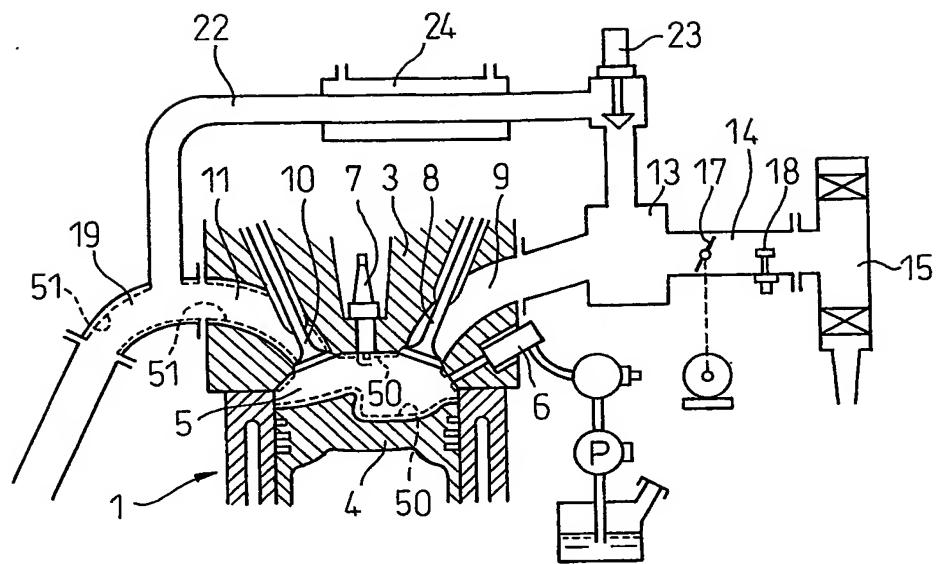


Fig. 20

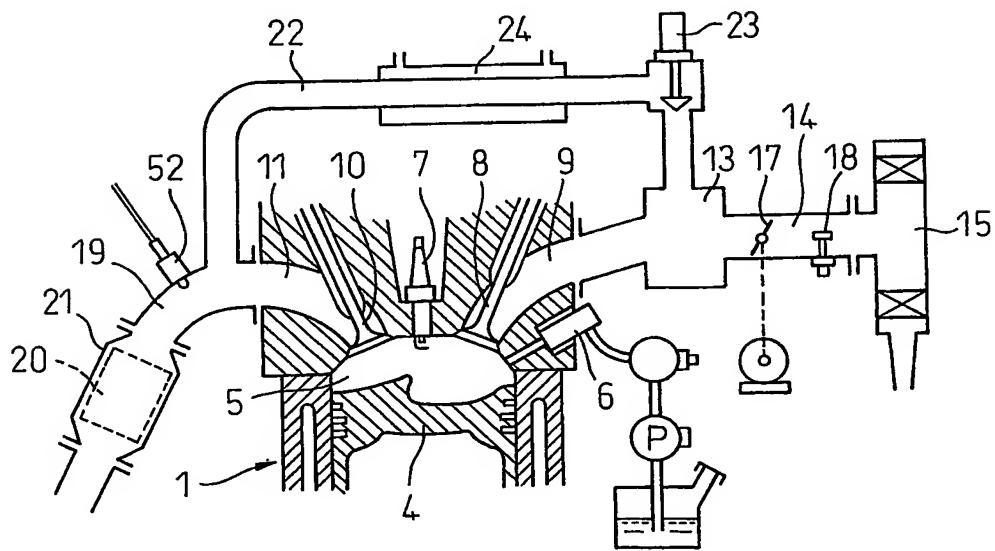


Fig.21

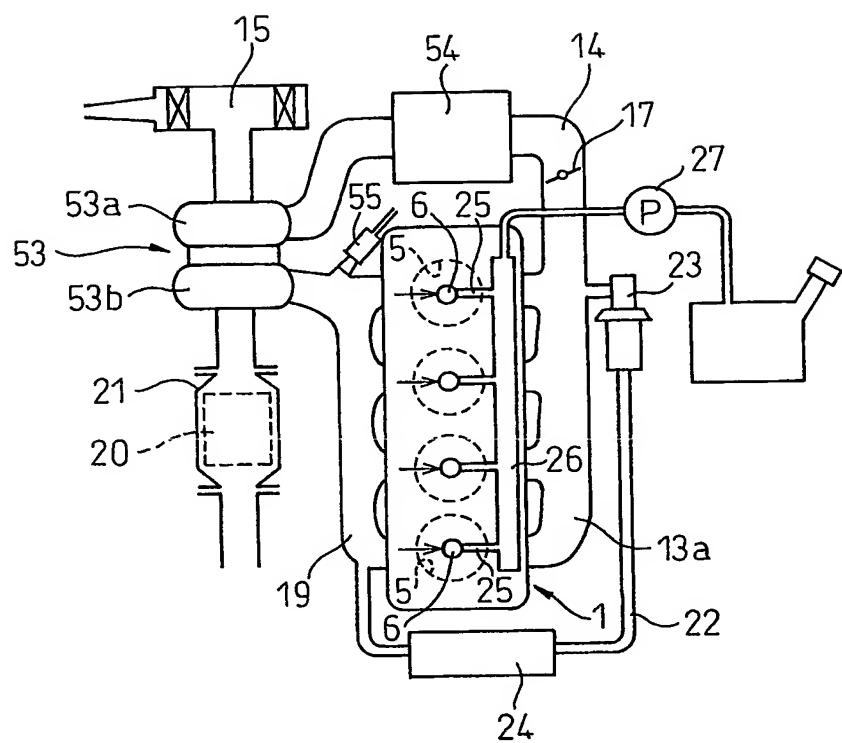


Fig. 22(A)

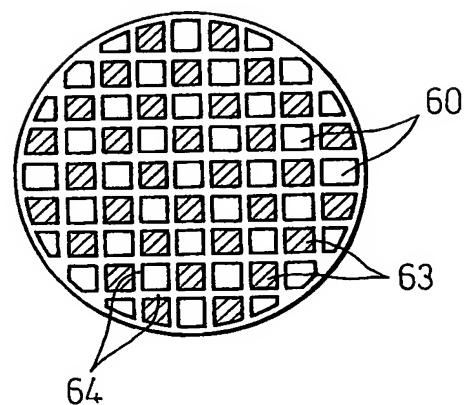


Fig. 22(B)

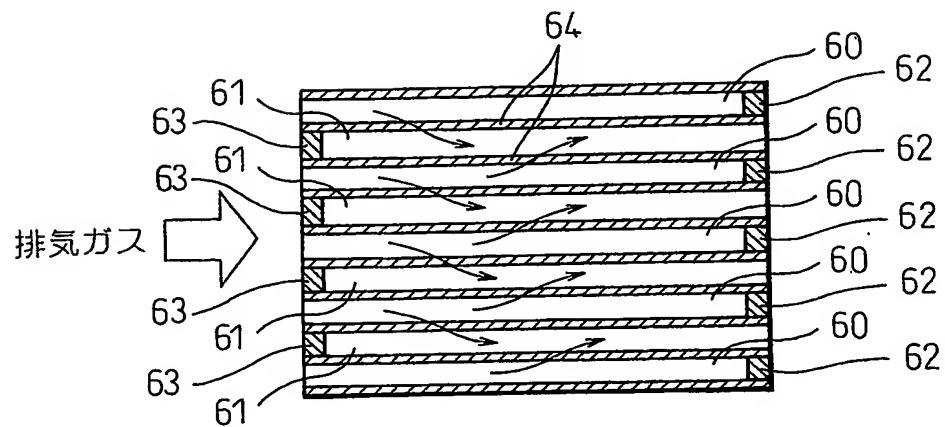


Fig.23

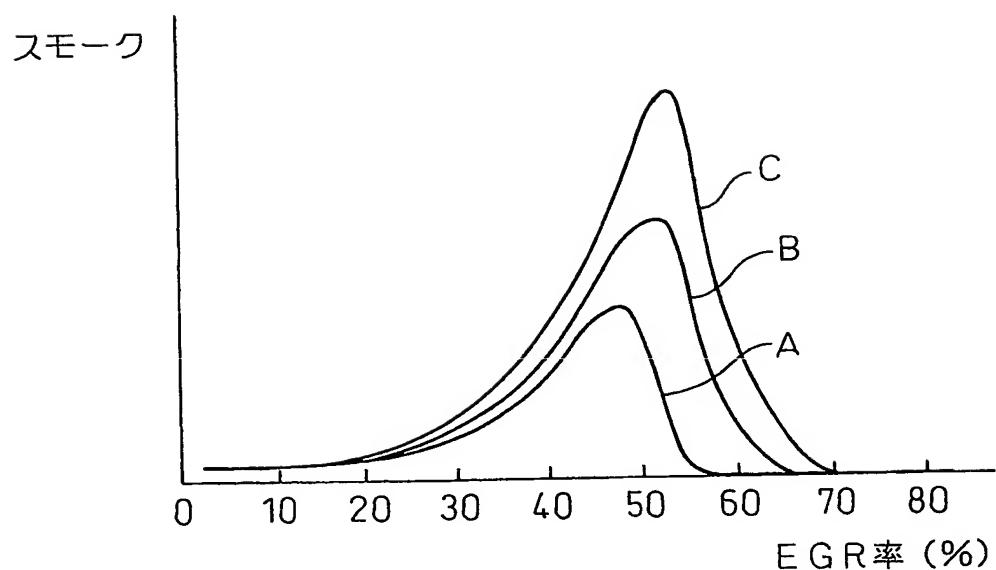


Fig. 24(A)

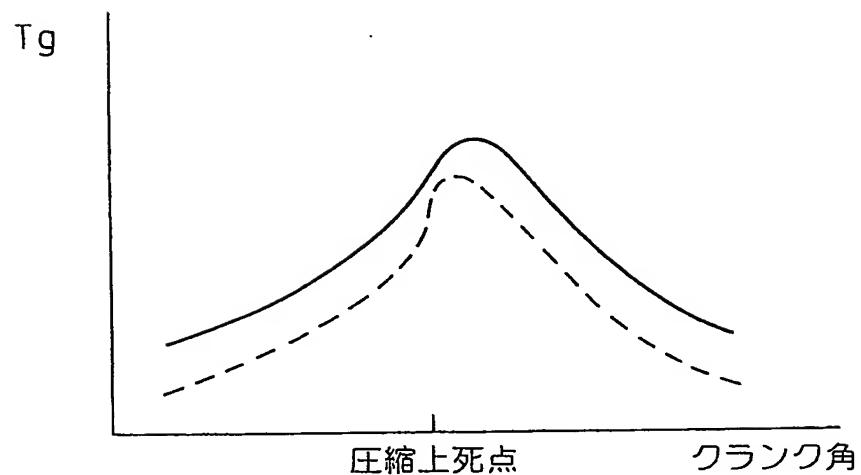


Fig. 24(B)

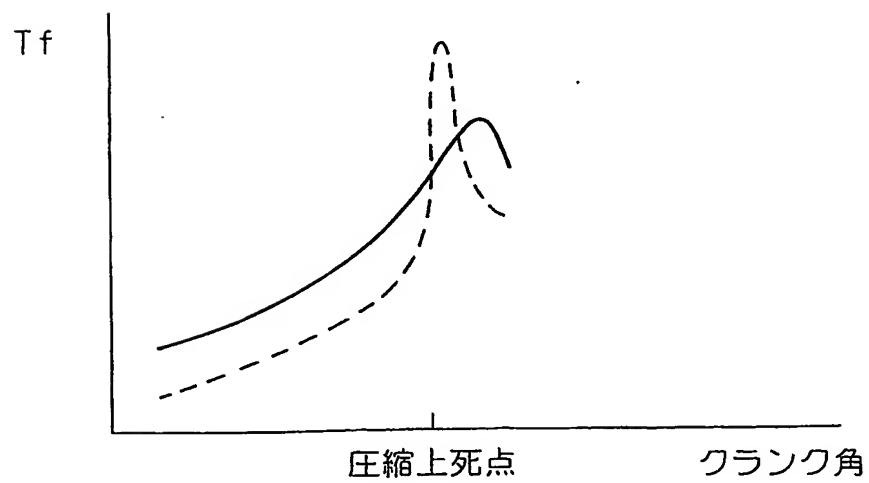


Fig.25

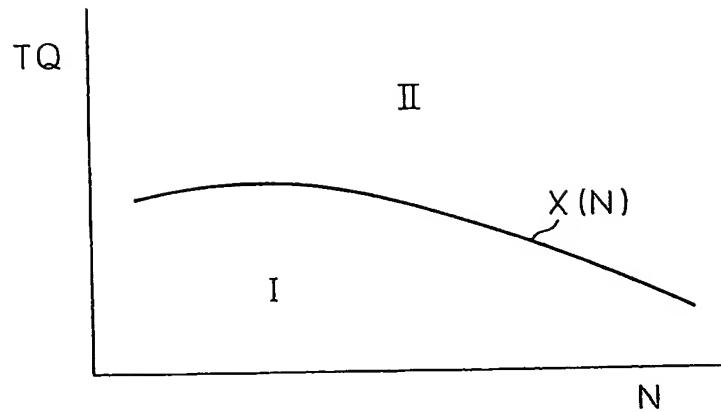


Fig.26

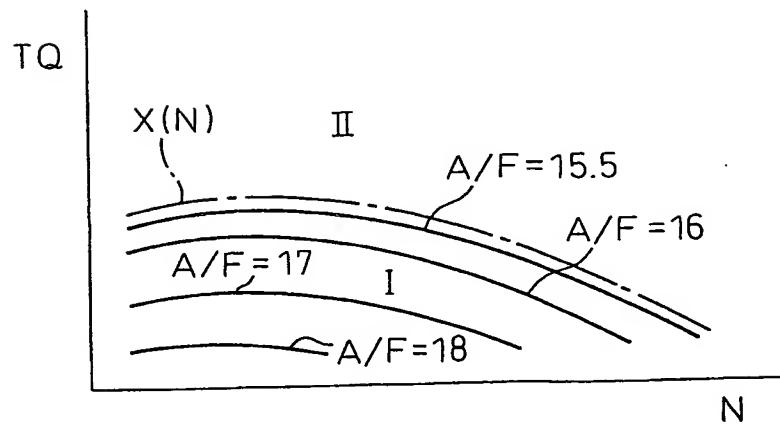


Fig. 27

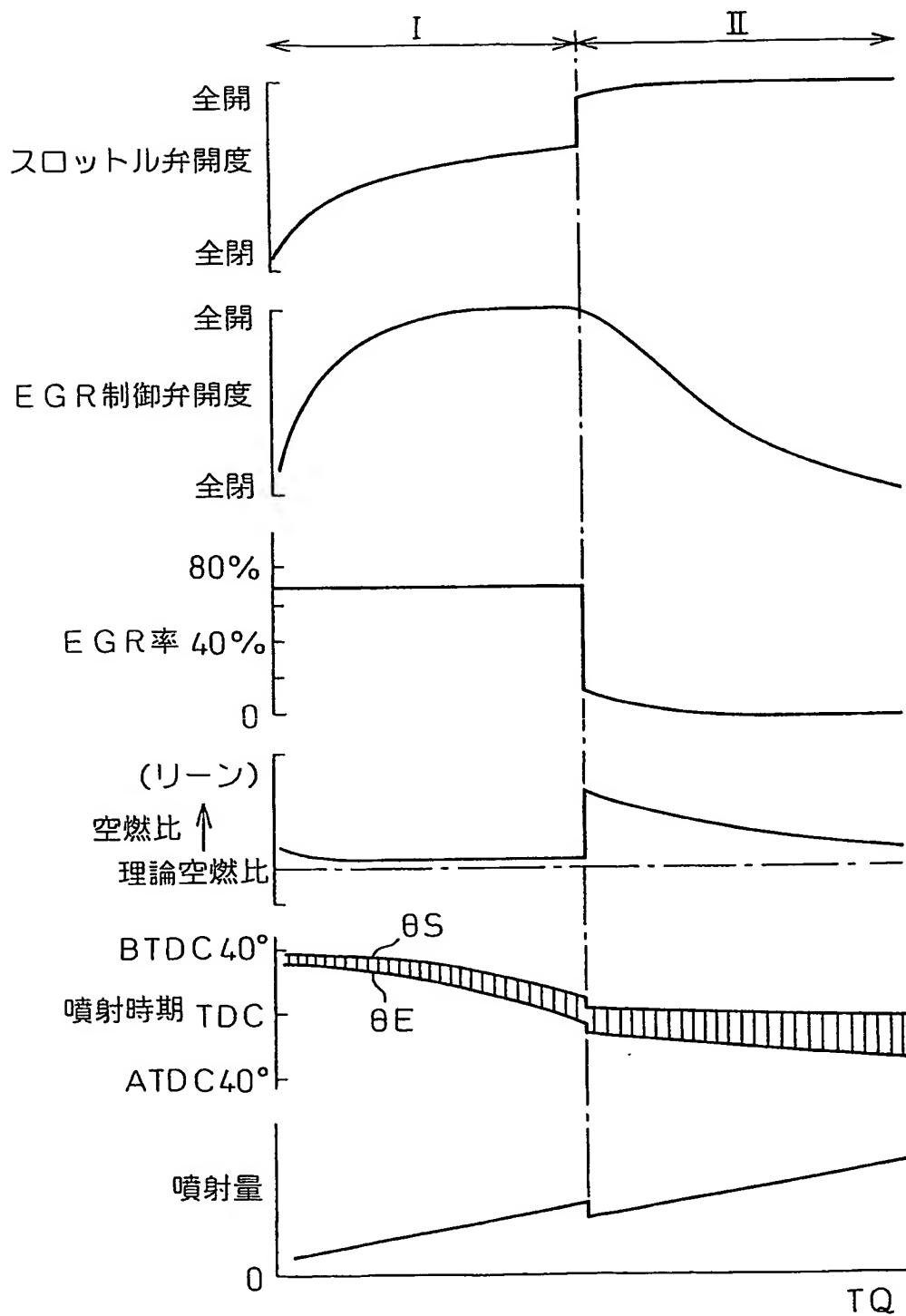


Fig.28

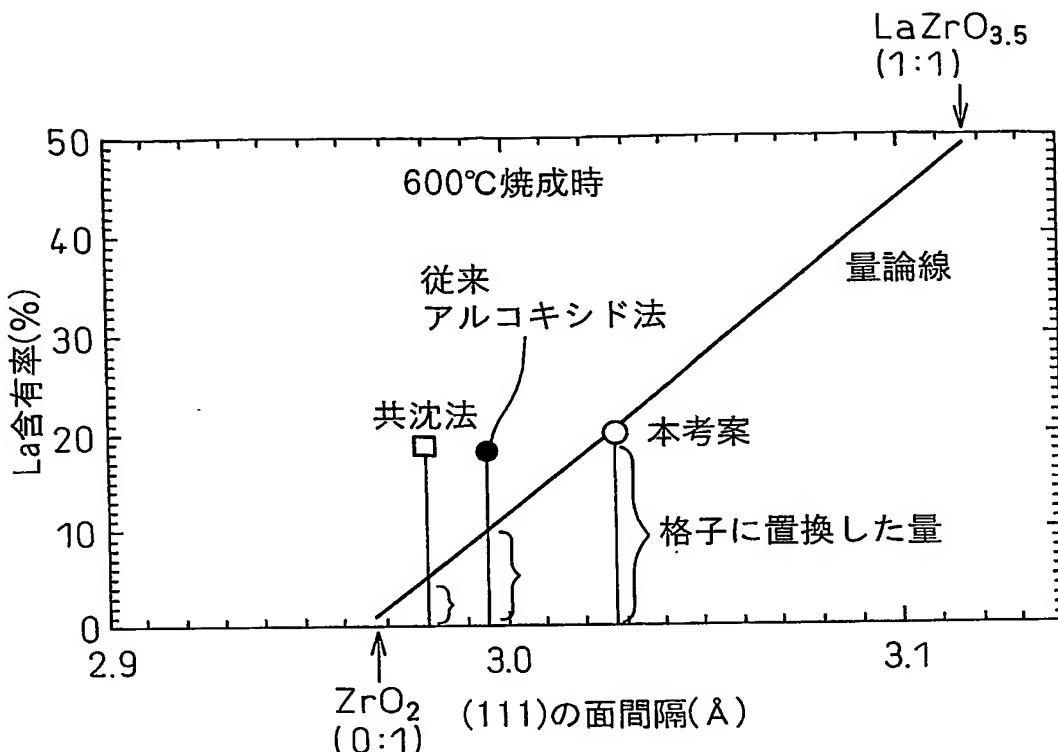
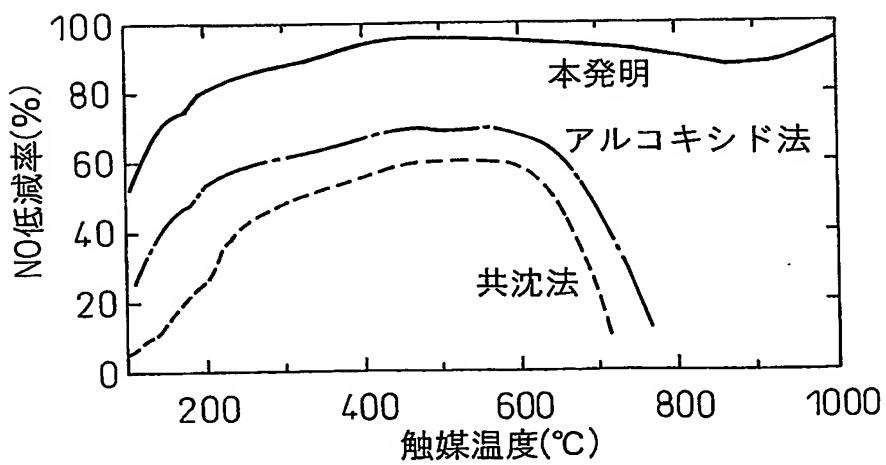


Fig.29



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015575

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ B01J23/58, B01J23/62, B01D53/94, F01N3/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ B01J23/58, B01J23/62, B01D53/94, F01N3/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI, CAplus (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2002-079097 A (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.), 19 March, 2002 (19.03.02), Claims 1, 7, 8, 11; Par. Nos. [0039] to [0040], [0042] to [0047], [0049] to [0050], [0057] & EP 1172139 A1	1, 3-5 2
Y	JP 2001-170487 A (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.), 26 June, 2001 (26.06.01), Claims 1, 4 to 6; Par. Nos. [0049] to [0050] & EP 1020223 A2 & US 2003/0185736 A1	1-5

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 December, 2004 (02.12.04)

Date of mailing of the international search report
21 December, 2004 (21.12.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015575

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 02-175602 A (Ricoh Co., Ltd.), 06 July, 1990 (06.07.90), Claims 1, 2; column 14, line 14 to column 15, line 18; examples 1, 2 (Family: none)	1-5
A	I.V.YENTEKAKIS et al., Promotion by Sodium in Emission Control Catalysis: A Kinetic and Spectroscopic Study of the Pd-Catalyzed Reduction of NO by Propene, Journal of Catalysis, 15 May, 1998 (15.05.98), Vol.176, pages 82 to 92; page 82, left column, lines 18 to 24; page 83, left column, line 17 to right column, line 12; page 84, left column, line 33 to right column, line 5; page 86, right column, lines 6 to 13; Figs. 1, 7	1, 2
A	JP 06-178937 A (Riken Corp.), 28 June, 1994 (28.06.94), Claim 1; Par. Nos. [0015], [0019] & US 5747410 A	1, 2, 4
A	JP 08-099034 A (Toyota Motor Corp., et al.), 16 April, 1996 (16.04.96), Claim 1; Par. Nos. [0014] to [0015], [0017] to [0018] & EP 0657204 A1 & US 6159897 A	1, 2, 4, 5
A	JP 08-281106 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 29 October, 1996 (29.10.96), Claims 1, 4; Par. Nos. [0034], [0037] (Family: none)	1, 5
A	JP 09-024274 A (Hitachi, Ltd.), 28 January, 1997 (28.01.97), Claims 3, 7, 14, 18; Par. Nos. [0009] to [0010], [0012], [0019], [0021] (Family: none)	1, 2, 4, 5
P,A	JP 2004-262702 A (Toyota Motor Corp.), Claims 1, 5, 6; Par. Nos. [0019], [0032] to [0033]; examples 1 to 3; Figs. 2, 4 & EP 1452483 A1	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
Int. C1. 7 B01J23/58, B01J23/62, B01D53/94, F01N3/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
Int. C1. 7 B01J23/58, B01J23/62, B01D53/94, F01N3/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）
WPI, Caplus (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 2002-079097 A (株式会社豊田中央研究所) 2002.03.19 請求項1, 7, 8, 11, 段落【0039】～【0040】, 【0042】～ 【0047】, 【0049】～【0050】, 【0057】 & EP 1172139 A1	1, 3-5 2
Y	JP 2001-170487 A (株式会社豊田中央研究所) 2001.06.26 請求項1, 4-6, 段落【0049】～【0050】 & EP 1020223 A2 & US 2003/0185736 A1	1-5
Y	JP 02-175602 A (株式会社リコー) 1990.07.06 請求項1, 2, 第14欄第14行～第15欄第18行, 実施例1, 2 (ファミリ)	1-5

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
02.12.2004

国際調査報告の発送日
21.12.2004

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）
横山 敏志

4G 3442

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C(続き)	関連すると認められる文献	関連する請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	<p>一なし)</p> <p>I. V. YENTEKAKIS et al., Promotion by Sodium in Emission Control Catalysis: A Kinetic and Spectroscopic Study of the Pd-Catalyzed Reduction of NO by Propene, Journal of Catalysis, 15 May 1998, Vol. 176, pp. 82-92 第82頁左欄第18~24行, 第83頁左欄第17行~右欄第12行, 第84頁左欄第33行~右欄第5行, 第86頁右欄第6~13行, Fig. 1, 7</p>	1, 2
A	<p>JP 06-178937 A (株式会社リケン) 1994. 06. 28 請求項1, 段落【0015】 , 【0019】 & US 5747410 A</p>	1, 2, 4
A	<p>JP 08-099034 A (トヨタ自動車株式会社 外1名) 1996. 04. 16 請求項1, 段落【0014】 ~ 【0015】 , 【0017】 ~ 【0018】 & EP 0657204 A1 & US 6159897 A</p>	1, 2, 4, 5
A	<p>JP 08-281106 A (日産自動車株式会社) 1996. 10. 29 請求項1, 4, 【0034】 , 【0037】 (ファミリーなし)</p>	1, 5
A	<p>JP 09-024274 A (株式会社日立製作所) 1997. 01. 28 請求項3, 7, 14, 18, 【0009】 ~ 【0010】 , 【0012】 , 【0019】 , 【0021】 (ファミリーなし)</p>	1, 2, 4, 5
P, A	<p>JP 2004-262702 A (トヨタ自動車株式会社) 請求項1, 5, 6, 段落【0019】 , 【0032】 ~ 【0033】 , 実施例1-3, 図2, 4 & EP 1452483 A1</p>	1-5